

OPTISCHE AKTIVITÄT UND LICHTABSORPTION VON FARBSTOFFAGGREGATEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Hans Jürgen Nolte
aus Kassel

Marburg/Lahn 1973

OPTISCHE AKTIVITÄT UND LICHTABSORPTION VON FARBSTOFFAGGREGATEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Hans Jürgen Nolte

aus Kassel

Marburg/Lahn 1973



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 25. 10. 1973

Tag der mündlichen Prüfung am 15. 11. 1973

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Kuhn

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. D. Försterling

Inhaltsverzeichnis

Kapitel	Seite
1. Problemstellung	1
2. Theoretischer Teil	3
2.1. Charakterisierung der optischen Aktivität und der Absorption	3
2.1.1. Die Rotationsstärke	3
2.1.2. Das elektrische Übergangsmoment	4
2.1.3. Das magnetische Übergangsmoment	5
2.1.4. Die Oszillatorenstärke	5
2.2. Berücksichtigung mehrerer Übergänge	6
2.3. Näherungsverfahren	8
2.3.1. Näherung des eindimensionalen Elektronengasmodells	8
2.3.2. Näherung des Excitonmodells	10
2.3.2.1. Normalschwingungen eines Systems gekoppelter Oszil- latoren	10
2.3.2.2. Punktdipolnäherung	12
2.3.2.3. Näherung durch ausgedehnte Dipole	12
2.3.2.4. Die Momente, Rotations- und Oszillatorenstärken eines Oszillatorsystems	13
2.3.2.5. Helixmodell gekoppelter Oszillatoren	15
2.4. Ablauf des Rechenprogramms	16
2.4.1. Absorption des Monomeren	16
2.4.2. Optische Aktivität des Monomeren	16
2.4.3. Festlegung eines Dipolmodells	16
2.4.4. Absorption und optische Aktivität eines Molekülaggregates	17

3. Anwendungen	18
3.1. Butadien	18
3.1.1. Variables Potential an der zentralen Bindung	18
3.1.2. Rotations- und Oszillatorenstärken der Übergänge des tordierten Butadiens	20
3.1.3. Rotationsdispersion des Lumisterols	22
3.2. Pseudoisocyanin	23
3.2.1. Absorption und optische Aktivität des Monomeren	23
3.2.2. Dipolmodell	27
3.2.2.1. Ein ausgedehnter Dipol	27
3.2.2.2. Zwei Punktdipole	27
3.2.3. J-Aggregate des Pseudoisocyanins	29
3.2.3.1. Das Helixmodell	30
3.2.3.2. Das Bändermodell	34
3.2.3.3. Das Treppenmodell	39
3.2.3.4. Zwei Varianten des Backsteinmodells	41
3.3. Monomethinthiacyanin	44
3.3.1. Absorption des Monomeren	44
3.3.2. Zwei Varianten des Backsteinmodells	44
4. Numerische Berechnung der Momente mit den Funktionen des eindimensionalen Elektronengasmodells	47
4.1. Aufspaltung der Koordinate s in die Bindungen des Moleküls	47
4.2. Numerische Differentiation und Integration	49

5. Anhang	53
5.1. Dipollängen- und Dipolgeschwindigkeitsoperator	53
5.2. Koordinatenunabhängigkeit der Rotationsstärke	54
5.3. Beziehungen zwischen den berechneten und experimentell meßbaren Größen optischer Aktivität	56
5.3.1. Molare Drehung	56
5.3.2. Molare Elliptizität	58
5.4. Die Einheiten der Momente und der Rotationsstärke	59
6. Zusammenfassung	61
7. Literaturverzeichnis	62



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553805_0104

1. Problemstellung

Farbstoffmoleküle, die z.B. bei der photographischen Sensibilisierung der Silberhalogenide oder in der theoretischen Chemie Bedeutung erlangt haben, zeigen große spektrale Veränderungen, wenn man sie auf Silberhalogenidkristallflächen aufbringt oder in monomolekulare Schichtsysteme einbaut. Ähnliche Veränderungen des Spektrums findet man häufig auch in Lösungen dieser Farbstoffe, wenn ihre Konzentration einen Mindestwert überschreitet (Zit. 1). Diese konzentrationsabhängigen Veränderungen werden im allgemeinen durch Assoziation der Moleküle zu Aggregaten gedeutet (Zit. 1,2), und durch Modellberechnungen der Absorptionsspektren können genauere Vorstellungen über den molekularen Aufbau dieser Aggregate gewonnen werden. Neben Dimeren und Oligomeren unterscheidet man zwei Typen von polymeren Aggregaten: H-Aggregate zeigen eine kurzwellige Verschiebung des Absorptionsspektrums im Vergleich mit dem Monomeren und Scheibeaggregate oder J-Aggregate eine meist sehr schmale und intensive, langwellig verschobene Absorptionsbande.

In einigen Fällen wurden optisch aktive Aggregate beobachtet (Zit. 3-5). Modellrechnungen zur optischen Aktivität eröffnen eine weitere Möglichkeit, zwischen verschiedenen Vorschlägen von Aggregatstrukturen zu unterscheiden. Liegt z.B. schon das Monomere in optisch aktiver Form vor, so sollten auch Aggregate, die nur aus einer der enantiomeren Formen des Moleküls aufgebaut sind, optisch aktiv sein. Es sind aber auch Strukturen denkbar, deren optische Aktivität lediglich von der Aggregatdissymmetrie herrührt, während das eingebaute,

einzelne Molekül inaktiv ist.

Zur klassischen und quantenmechanischen Theorie der optischen Aktivität sind, besonders in den letzten fünfzehn Jahren, zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden. Rechnungen zur Deutung experimenteller Ergebnisse wurden bisher hauptsächlich für einzelne Moleküle und für einfache Helixaggregate durchgeführt (Zit. 6-8). In der vorliegenden Arbeit werden optische Aktivität und Absorption von π -Elektronensystemen nach der Methode des eindimensionalen Elektronengasmodells (Zit.9) und dem Excitonmodell berechnet. Strukturvorschläge optisch aktiver und inaktiver Farbstoffaggregate werden auf ihre Übereinstimmung mit der Theorie untersucht.

2. Theoretischer Teil

2.1. Charakterisierung der optischen Aktivität und der Absorption

Die optische Aktivität und die Absorption eines Systems (eines Moleküls oder Molekülaggregates) setzt sich additiv aus den Beiträgen seiner einzelnen Absorptionsbanden zusammen. Der Beitrag einer Bande zur optischen Aktivität läßt sich durch ihre Rotationsstärke R beschreiben, der Beitrag zur Absorption durch ihre Oszillatorenstärke f .

2.1.1. Die Rotationsstärke

Experimentell läßt sich die Rotationsstärke bestimmen nach der Beziehung (Zit. 6a)

$$R = \frac{hc}{48\pi^2 N_A} \int \frac{[\theta(\lambda)]}{\lambda} d\lambda \quad (1)$$

Hierbei ist h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, N_A die Avogadrosche Konstante und $[\theta(\lambda)]$ die molare Elliptizität. Die molare Elliptizität ist mit der Differenz $\Delta\epsilon$ der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht durch (Zit. 6a)

$$[\theta] = \frac{4500}{\pi} \ln 10 \cdot \Delta\epsilon \quad (2)$$

verbunden.

Die quantenmechanische Theorie (Zit. 10) ergibt für die Rotationsstärke des Übergangs eines Elektrons von ψ_a nach ψ_b

$$R = \text{Im}\{\langle \psi_a | \vec{\mu}_e | \psi_b \rangle \cdot \langle \psi_b | \vec{\mu}_m | \psi_a \rangle\} \quad (3)$$

$\vec{\mu}_e$ und $\vec{\mu}_m$ sind die Operatoren des elektrischen und magnetischen Moments des absorbierenden Elektrons, der Imaginärteil des skalaren Produktes ist zu nehmen.

Um optische Aktivität zu zeigen, muß das absorbierende Elektron an eine solche Bewegung gebunden sein, daß es ein elektrisches und magnetisches Moment mit parallelen Komponenten erzeugt.

Das ist der Fall, wenn es an eine durch das Molekülgerüst vorgegebene helixartige Bahn gebunden ist (Zit. 11). Ersetzt man das quantenmechanische System durch ein Modell elektrischer Oszillatoren, so gilt in klassischer Schreibweise

$$R = \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_m \quad (3a)$$

2.1.2. Das elektrische Übergangsmoment

Der Operator des elektrischen Moments eines an einem Übergang beteiligten Elektrons lautet

$$\vec{\mu}_e = e \cdot \vec{r} \quad (4)$$

wobei e die Elementarladung und $\vec{r}$ der Radiusvektor ist.

Damit wird das elektrische Übergangsmoment nach

$$\vec{\mu}_e = e \langle \psi_a | \vec{r} | \psi_b \rangle \quad (5)$$

berechnet. Die Integration ist über den ganzen Definitionsbereich der Wellenfunktionen ψ_a und ψ_b zu erstrecken.

2.1.3. Das magnetische Übergangsmoment

Der Operator des magnetischen Momentes eines absorbierenden Elektrons lautet

$$\underline{\underline{\mu}}_m = \frac{e}{2mc} \underline{\underline{r}} \times \underline{\underline{p}} = \frac{e}{2mc} \cdot \frac{h}{i} \underline{\underline{r}} \times \underline{\underline{\nabla}} \quad (6)$$

m ist die Masse des Elektrons, $h = h/2\pi$, und i ist die imaginäre Einheit. $\underline{\underline{p}}$ ist der Operator des Impulses, der Differentialoperator $\underline{\underline{\nabla}}$ ist in kartesischen Koordinaten durch

$$\underline{\underline{\nabla}} = \underline{\underline{i}} \frac{\partial}{\partial x} + \underline{\underline{j}} \frac{\partial}{\partial y} + \underline{\underline{k}} \frac{\partial}{\partial z} \quad (7)$$

gegeben. Das in (3) benötigte magnetische Moment wird damit nach

$$\underline{\underline{\mu}}_m = -i \frac{eh}{2mc} \langle \psi_b | \underline{\underline{r}} \times \underline{\underline{\nabla}} | \psi_a \rangle \quad (8)$$

berechnet.

2.1.4. Die Oszillatorenstärke

Zur Beschreibung der Intensität einer Absorptionsbande dient die Oszillatorenstärke f. Experimentell läßt sie sich nach der Beziehung (9) bestimmen.

$$f = \frac{1n10 \cdot mc}{\pi N_A e^2} \int \epsilon(v) dv \quad (9)$$

$\epsilon(v)$ ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient. Der Zusammenhang der Oszillatorenstärke mit dem elektrischen Moment des Übergangs ist gegeben durch

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3n^2 h e^2} \cdot \frac{1}{\lambda} |\langle \psi_a | \underline{\underline{\mu}}_e | \psi_b \rangle|^2 \quad (10)$$

λ ist die Absorptionswellenlänge der Anregung, n der Brechungsindex des Mediums.

2.2. Berücksichtigung mehrerer Übergänge

Die quantenmechanische Störungsrechnung der absorbierenden Übergänge eines Moleküls unter Berücksichtigung der Elektrenkorrelation (Zit. 12,13) führt zu einem System von Differentialgleichungen, das den Bewegungsgleichungen klassischer gekoppelter Oszillatoren analog ist.

$$m\ddot{\xi}_k + k_k \xi_k + \sum_{l \neq k} k_{kl} \xi_l = e \cdot \alpha_k E_0 \sin \omega t \quad (11)$$

ξ_k und k_k sind Auslenkung und Kraftkonstante des Oszillators k , k_{kl} die Kopplungskonstante zwischen den Oszillatoren k und l , $e \cdot \alpha_k$ gibt seine Ladung und E_0 die Amplitude des von außen einwirkenden elektrischen Feldes an. Der Ansatz

$$\xi_k = \xi_{k0} \sin \omega t$$

liefert mit den Analogiebeziehungen (Zit. 12) zum quantenmechanischen System

$$\begin{aligned} k_k &= m \frac{\Delta E_k^2}{\hbar^2} + 2(nk-1) \frac{\Delta E_k}{\hbar^2} J_{kk} \\ k_{kl} &= 2nl \cdot m J_{kl} \sqrt{\Delta E_k \cdot \Delta E_l} / \hbar^2 \\ \alpha_k &= - \frac{\dot{U}_k}{\hbar} \cdot \sqrt{2nk \cdot m \Delta E_k} \end{aligned} \quad (12)$$

das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} &(-\hbar^2 \omega^2 + \Delta E_k^2 + 2(nk-1) \Delta E_k \cdot J_{kk}) \xi_{k0} + \\ &+ 2 \sum_{l \neq k} nl \sqrt{\Delta E_l \Delta E_k} J_{kl} \xi_{l0} = \\ &= -e E_0 \hbar \sqrt{2nk \Delta E_k / m} \dot{U}_k \end{aligned} \quad (13)$$

ΔE_k , ΔE_l sind die Anregungsenergien der Übergänge k und l , J_{kl} ist das Wechselwirkungsintegral zwischen den Übergängen

und $e \cdot \vec{U}_k$ das zum Übergang k gehörende elektrische Moment in Richtung des Lichtvektors;

$$U_k = \langle \psi_a | \vec{r}_k | \psi_b \rangle$$

n_k, n_l geben die Zahl der Elektronen an, die den Übergang k bzw. l ausführen können. Diagonalisiert man die Matrix der Wechselwirkungskoeffizienten mit den Diagonalelementen

$$\Delta E_k^2 + 2(n_k-1)\Delta E_k \cdot J_{kk}$$

und den Nichtdiagonalelementen

$$2 n_l \sqrt{\Delta E_l \Delta E_k} \cdot J_{kl},$$

so erhält man die neuen Eigenwerte, die Anregungsenergien des gekoppelten Systems (Zit. 13)

$$\hbar \omega = \Delta E_j \quad (14)$$

und gleichzeitig die Eigenvektormatrix mit den Elementen C_{kj} , die den Beitrag jedes Oszillators (oder Übergangs) k zur Normalschwingung j angeben. Multipliziert man die Matrix der elektrischen Momente (die rechte Seite des Gleichungssystems (13)) mit den Elementen

$$-e E_0 \hbar \sqrt{2 n_k \Delta E_k / m} U_k$$

von links mit der Matrix der Eigenvektoren, so erhält man die neuen elektrischen Momente $\vec{\mu}_{ej}$ des gekoppelten Systems (Zit. 13)

$$\vec{\mu}_{ej} = \frac{e}{\sqrt{\Delta E_j}} \sum_k C_{kj} \sqrt{n_k \Delta E_k} \langle \psi_a | \vec{r}_k | \psi_b \rangle \quad (15)$$

Das zugehörige magnetische Moment des Übergangs i ergibt sich, wenn man von der quantenmechanischen Operatorbeziehung (Zit. 14)

$$\vec{\mu}_m = i \frac{\Delta E}{2 \hbar c} \vec{r} \times \vec{p} \quad (16)$$

ausgeht und die Identität (s. Anhang 5.1.)

$$\langle \psi_a | \vec{r} | \psi_b \rangle \equiv \frac{\hbar^2}{m(E_b - E_a)} \langle \psi_a | \nabla | \psi_b \rangle, \quad (17)$$

die für Eigenfunktionen des Hamiltonoperators $\underline{H}$ gültig ist, benutzt. Berücksichtigt man, daß $\Delta E_k = E_b - E_a$ und

$$\langle \psi_a | \vec{r} \times \nabla | \psi_b \rangle = - \langle \psi_b | \vec{r} \times \nabla | \psi_a \rangle$$

ist, so folgt aus (16) mit (15) und (17)

$$\vec{\mu}_{mj} = -i \frac{e\hbar}{2mc} \sqrt{\Delta E_j} \sum_k C_{kj} \sqrt{\frac{\hbar k}{\Delta E_k}} \langle \psi_b | \vec{r}_k \times \nabla | \psi_a \rangle \quad (18)$$

Die Elektronenkorrelation ist nicht auf die Übergänge in einem Molekül beschränkt. Wenn man dem Medium, in das die Moleküle eingebettet sind, und den π -Elektronen dieselbe Dielektrizitätskonstante zuschreibt (Zit. 2a), so unterscheidet die Rechnung nicht zwischen Übergängen, die in demselben oder in verschiedenen Molekülen stattfinden. Aus (15) und (18) erhält man die Rotationsstärke der Anregung j

$$R_j = \text{Im} \{ \vec{\mu}_{ej} \cdot \vec{\mu}_{mj} \} \quad (19)$$

2.3. Näherungsverfahren

2.3.1. Näherung des eindimensionalen Elektronengasmodells

Im eindimensionalen Elektronengasmodell sind die reellen Wellenfunktionen ψ eines π -Elektronensystems längs der Koordinate s des Molekülgerüsts definiert (Zit. 9). Wir setzen zur Abkürzung

$$\vec{A}(s) = \vec{i} \cos \alpha(s) + \vec{j} \cos \beta(s) + \vec{k} \cos \gamma(s), \quad (20)$$

wobei $\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$ die drei kartesischen Einheitsvektoren sind und

$\alpha(s)$, $\beta(s)$, $\gamma(s)$ die Projektionswinkel der Koordinate s auf die drei kartesischen Koordinatenachsen. Das elektrische Moment des Übergangs $\psi_a \rightarrow \psi_b$ wird nach

$$\vec{\mu}_e = e \int_0^L \psi_a \cdot \vec{r}(s) \cdot \psi_b ds \quad (21)$$

berechnet. Seine Komponenten sind durch

$$\mu_{e_x} = e \int_0^L \psi_a x(s) \psi_b ds, \quad (21a)$$

μ_{e_y}, μ_{e_z} entsprechend

gegeben. Der Differentialoperator $\underline{\nabla}$ lautet in der Formulierung des eindimensionalen Elektronengasmodells

$$\underline{\nabla} = \vec{A}(s) \cdot \frac{d}{ds} \quad (22)$$

Verwendet man nun die Abkürzung

$$\vec{B}(s) = \vec{r}(s) \times \vec{A}(s) \quad (23)$$

für das vektorielle Produkt zwischen dem Radiusvektor $\vec{r}(s)$ und dem Ausdruck $\vec{A}(s)$ der Richtungskosinus der Koordinate s , so wird das magnetische Moment des Übergangs in der Formulierung des eindimensionalen Elektronengasmodells durch

$$\vec{\mu}_m = -i \frac{e\hbar}{2mc} \int_0^L \psi_b \cdot \vec{B}(s) \cdot \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right) ds \quad (24)$$

ausgedrückt. In Komponenten lautet es

$$\mu_{m_x} = -i \frac{e\hbar}{2mc} \int_0^L (y(s) \cos \gamma(s) - z(s) \cos \beta(s)) \psi_b \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right) ds, \\ \mu_{m_y}, \mu_{m_z} \text{ entsprechend} \quad (24a)$$

Die Rotationsstärke als Imaginärteil des Skalarproduktes der Momente erhält man aus (21) und (24)

$$R = - \frac{e^2 \hbar}{2mc} \int_0^L \psi_a \cdot \vec{r}(s) \cdot \psi_b ds \cdot \int_0^L \psi_b \vec{B}(s) \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right) ds \quad (25)$$

Wie in Anhang 5.2. gezeigt wird, ist die nach (25) berechnete Rotationsstärke von Verschiebungen des Moleküls im Koordinatensystem unabhängig.

2.3.2. Näherung des Excitonmodells

In einem Molekülaggregat, in dem jeweils nur ein Übergang $\psi_a + \psi_b$ des einzelnen Moleküls erlaubt sei, wird die Wechselwirkung zwischen den Übergängen in den Molekülen k und l durch das Integral

$$J_{kl} = \langle \psi_{ak} \psi_{bk} | \underline{g}(kl) | \psi_{al} \psi_{bl} \rangle \quad (26)$$

beschrieben. $\underline{g}(kl)$ ist der Operator der Coulombschen Wechselwirkung zwischen den beteiligten Elektronen in den Molekülen k und l. Die Berechnung der Wechselwirkung nach (26) ist für größere Aggregate so aufwendig, daß man zweckmäßiger eine Dipolnäherung verwendet. Ersetzt man jedes Molekül durch einen Dipol, so ist bei kleinen gegenseitigen Abständen, wie sie im Aggregat auftreten, die Näherung durch ausgedehnte Dipole der durch Punktdipole überlegen (Zit. 13,15). Besser wird die Punktdipolnäherung, wenn man das Einzelmolekül durch mehrere Dipole ersetzt.

2.3.2.1. Normalschwingungen eines Systems gekoppelter Oszillatoren

Die Bewegungsgleichungen eines Systems gekoppelter elektrischer Oszillatoren, die von einer äußeren Lichtwelle mit der Amplitude E_0 angeregt werden, lauten

$$m_k \frac{\ddot{\mu}_{ek}}{\epsilon_k} + k_{0k} \frac{\mu_{ek}}{\epsilon_k} + \sum_{l \neq k} k_{kl} \frac{\mu_{el}}{\epsilon_l} = \epsilon_k E_0 \sin \omega t \quad (27)$$

Die Bewegungsgleichungen müssen auch für beliebig kleine äußere Kraft (z.B. $E_0 = 0$) gelten. Handelt es sich um ein Aggregat aus identischen Oszillatoren (Masse $m_k = m_0$, Ladung $\epsilon_k = \epsilon_1$, Kraftkonstante $k_{0k} = k_0$), so läßt sich (27) vereinfachen zu

$$\ddot{\mu}_{ek} + \frac{k_0}{m_0} \mu_{ek} + \frac{1}{m_0} \sum_{l \neq k} k_{kl} \mu_{el} = 0 \quad (27a)$$

Dieses System von Differentialgleichungen löst der Ansatz

$$\mu_{ek} = \mu_{ek0} \cdot \sin \omega t$$

Aus der Matrix $\underline{K}$ der Wechselwirkungskoeffizienten k_{kl} erhält man die Eigenwerte κ_j der Normalschwingungen j des Systems und aus ihnen die Absorptionswellenlängen nach

$$\lambda_j = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 + \frac{\kappa_j}{k_0}}} \quad (28)$$

λ_0 ist die Wellenlänge der Absorption des Monomeren, sie wird der quantenmechanischen Berechnung des Übergangs entnommen. Analog zu (Zit. 16) wird k_0 an die Absorptionsbande eines geeigneten Aggregates angepaßt und ist dann konstant für die weiteren Rechnungen.

Die Absorption eines unendlich großen Aggregates, bei dem sich die Moleküle in identischer Umgebung befinden, läßt sich aus einem hinreichend großen endlichen Aggregat abschätzen. Setzt man angenähert

$$\kappa_j^\infty = 2 \sum_{l=2}^n k_{1l} \quad , \quad (29)$$

so folgt hiermit aus (28) die Lage der Absorptionsbande des Polymeren.

2.3.2.2. Punktdipolnäherung

Der Wechselwirkungskoeffizient zweier Punktdipole k und l ist durch

$$k_{kl} = \frac{1}{D r_{kl}^3} (-2 \cos \theta_k \cos \theta_l + \sin \theta_k \sin \theta_l \cos \phi_{kl}) \quad (30)$$

gegeben. Hierin ist D die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums, r_{kl} der gegenseitige Abstand der beiden Dipole, θ_k und θ_l sind die Winkel zwischen $\vec{r}_{kl}$ und den elektrischen Momenten $\vec{\mu}_{ek}$ und $\vec{\mu}_{el}$, ϕ_{kl} ist der Winkel zwischen den Ebenen von θ_k und θ_l .

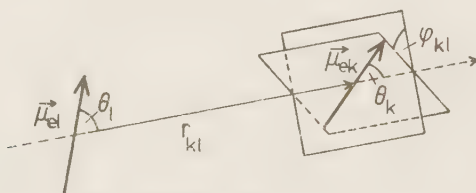


Fig. 1 Wechselwirkung zwischen zwei Punktdipolen k und l gemäß Gl. (30); zur Anschaulichkeit besitzen sie eine endliche Länge

2.3.2.3. Näherung durch ausgedehnte Dipole

Verwendet man statt der Punktdipolnäherung das Modell ausgedehnter Dipole (Zit. 15), dann ist der Wechselwirkungskoeffizient durch

$$k_{kl} = \frac{1}{D} \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} - \frac{1}{d_3} - \frac{1}{d_4} \right) \quad (31)$$

gegeben.

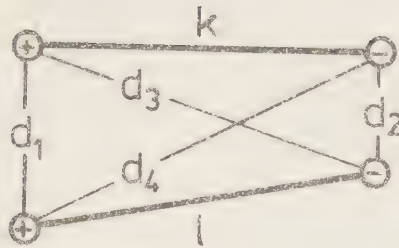


Fig. 2 Wechselwirkung zwischen zwei ausgedehnten Dipolen k und l gemäß Gl. (31).

2.3.2.4. Die Momente, Rotations- und Oszillatorenstärken eines Oszillatorsystems

Bei der Berechnung der Momente der Normalschwingungen j eines Systems gekoppelter Oszillatoren kann man die Gleichungen (15) und (18), die die Wechselwirkung mehrerer Übergänge berücksichtigen, benutzen, wenn man die quantenmechanischen Ausdrücke

$$e\sqrt{nk} \langle \psi_a | \vec{r}_k | \psi_b \rangle$$

und

$$-i \frac{e\hbar}{2mc} \sqrt{nk} \langle \psi_b | \vec{r}_k \times \nabla | \psi_a \rangle$$

durch die klassischen Ausdrücke für das elektrische und magnetische Moment ersetzt. Aus (15) erhält man das elektrische Moment der Normalschwingung j eines Systems identischer Oszillatoren

$$\vec{\mu}_{ej} = \sqrt{\frac{\lambda_j}{\lambda_0}} \sum_k C_{kj} \cdot \vec{\mu}_{ek0} \quad (32)$$

λ_0 ist die Absorptionswellenlänge des isolierten Moleküls und λ_j die der Normalschwingung j, die aus (28) erhalten wird.

$\vec{\mu}_{ek0}$ ist die quantenmechanisch (z.B. nach (21)) berechnete oder dem Experiment entnommene Amplitude des elektrischen Moments des einzelnen Moleküls. Entsprechend lautet das zugehörige magnetische Moment

$$\vec{\mu}_{mj} = \sqrt{\frac{\lambda_0}{\lambda_j}} \sum_k C_{kj} \cdot \vec{\mu}_{mk0} \quad (33)$$

Mit der klassischen Beziehung zwischen den Momenten

$$\vec{\mu}_{mk0} = \frac{\pi}{\lambda_0} \cdot \vec{r}_k \times \vec{\mu}_{ek0}$$

drückt man (33) durch das vektorielle Produkt aus

$$\vec{\mu}_{mj} = \frac{\pi}{\sqrt{\lambda_j \lambda_0}} \sum_k C_{kj} \cdot \vec{r}_k \times \vec{\mu}_{ek0} \quad (33a)$$

Die Rotationsstärke des Oszillatorsystems folgt aus (32) und (33a)

$$R_j = \frac{\pi}{\lambda_0} \left(\sum_k C_{kj} \cdot \vec{\mu}_{ek0} \right) \cdot \left(\sum_k C_{kj} \cdot \vec{r}_k \times \vec{\mu}_{ek0} \right) \quad (34)$$

und die Oszillatorenstärke, wenn man λ_j und das nach (32) berechnete elektrische Moment in (10) einsetzt

$$f_j = \frac{8\pi^2 mc}{3n h e^2} \cdot \frac{1}{\lambda_0} \left(\sum_k C_{kj} \cdot \vec{\mu}_{ek0} \right)^2 \quad (35)$$

Zum Vergleich mit experimentellen Daten muß man die für das Aggregat berechneten Größen auf das Monomere im Aggregat beziehen. Kennzeichnet man die Größen pro Monomeres durch ' , so erhält man bei einem Aggregat, das aus n Monomeren aufgebaut ist

$$\begin{aligned} R_j' &= \frac{1}{n} R_j \\ f_j' &= \frac{1}{n} f_j \end{aligned} \quad (36)$$

2.3.2.5. Helixmodell gekoppelter Oszillatoren

Die Anwendung der Excitontheorie auf die optische Aktivität helixartig gebauter Oszillatorsysteme wurde bereits ausführlich beschrieben (Zit. 7,17), die hier benötigte Gleichung für die Rotationsstärke einer langen Helix läßt sich aus (34) herleiten. Bei den im Folgenden betrachteten Helices aus identischen Oszillatoren (Aggregate aus gleichen Molekülen) besitzt der einzelne Oszillator keine Radialkomponente. Die längstwelligsten in-Phase-Schwingungen der helix- und bänderartigen Aggregatstrukturen, die in Abschnitt 3 untersucht werden, lassen sich durch Licht anregen, dessen elektrischer Vektor parallel zur Achse des Aggregates polarisiert ist. Wenn wir annehmen, die Achse liege parallel zur z-Achse des Koordinatensystems, so ist der Richtungskosinus zwischen dem Oszillator k und dem elektrischen Feldvektor des Anregungslichtes durch $\cos \gamma_k$ gegeben. Bei der Berechnung der Amplitude $|\vec{\mu}_{ek0}|$, die in (34) eingesetzt wird, ist dieser Richtungskosinus zu berücksichtigen. Besitzen alle Oszillatoren die gleiche Amplitude $|\vec{\mu}_{e0}|$, den gleichen Abstand d von der Helixachse und den gleichen Richtungskosinus $\cos \gamma$, so erhält man aus (34) und (36) die auf das Monomere bezogene Rotationsstärke der Schwingung einer langen Helix, die parallel zur Achse polarisiert ist.

$$R_{J\parallel} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\pi}{\lambda_0} |\vec{\mu}_{e0}|^2 \left(\sum_{k=1}^n C_{kj} \right)^2 d \cdot \cos \gamma \cdot \sin \gamma \quad (37)$$

2.4. Ablauf des Rechenprogramms

Die Berechnung der optischen Eigenschaften eines Farbstoffaggregates gliedert sich in die folgenden Schritte.

2.4.1. Absorption des Monomeren

Die zur quantenmechanischen Rechnung benötigten Wellenfunktionen des eindimensionalen Elektronengasmodells werden von dem in (Zit. 18) beschriebenen Programm in numerischer Form geliefert. Gleichzeitig werden die Anregungsenergien der Übergänge und die Übergangsmomente angegeben.

2.4.2. Optische Aktivität des Monomeren

Mit den numerischen Wellenfunktionen werden nach (21), (24) und (25) die Momente und die Rotationsstärken der Einelektronenübergänge, oder nach dem Formalismus von Abschnitt 2.2. die Momente und die Rotationsstärke unter Berücksichtigung der Doppelbesetzung und der Elektronenkorrelation im Molekül berechnet.

2.4.3. Festlegung eines Dipolmodells

In geeigneten Fällen läßt sich aus der Abhängigkeit der Rotationsstärke von der Tordierung des Moleküls ein Ersatzmodell aus zwei Punktdipolen anpassen, das die quantenmechanisch berechneten Werte wiedergibt. Die Art der Parametrisierung wird sich nach dem speziellen Molekül richten. Die Wellenfunktionen des eindimensionalen Elektronengasmodells werden auch zur Be-

rechnung der Lichtabsorption von Molekülpaaren verwendet (Zit. 2a,15). Die Wechselwirkungsenergie eines Sandwich-Dimeren aus gleichen Molekülen und das Übergangsmoment des einzelnen Moleküls ermöglichen es, einen ausgedehnten Ersatzdipol für diesen Übergang festzulegen.

2.4.4. Absorption und optische Aktivität eines Molekülaggregates

Mit dem Modell zweier Punktdipole oder eines ausgedehnten Dipols erhält man die Wellenlängen der Absorptionsmaxima eines Aggregates aus gleichen Molekülen nach (28). Für eine gewünschte Normalschwingung (in der Regel die stark absorbierende in-Phase-Schwingung) berechnet man aus (32) - (35) die Momente, die Rotations- und die Oszillatorenstärke der Schwingung. Zum Vergleich mit dem Experiment werden die beiden letzteren auf das Monomere im Aggregat bezogen.

Wenn die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden als bekannt betrachtet werden, kann man ein ORD- oder CD-Spektrum zeichnen (s. Anhang 5.3.).

3. Anwendungen

3.1. Butadien

3.1.1. Variables Potential an der zentralen Bindung

Heteroatome, Verzweigungen des Molekülgerüsts und unterschiedliche Bindungslängen werden im eindimensionalen Elektronengasmodell durch Einführung unterschiedlicher Potentialwerte an diesen Stellen im Molekül berücksichtigt (Zit. 9c, 18a). Das Potential an einer $C(sp^2) - C(sp^2)$ -Einfachbindung als Funktion der Weglänge l , die das π -Elektron längs dieser Bindung zurücklegt, wird durch (Zit. 19)

$$P(l) = \left(- \frac{3.672}{1/\bar{A} - 1.148} + 15.084 \right) \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (38)$$

beschrieben.

Wenn man das Butadien um seine zentrale Bindung verdreht, wird sich das Potential an dieser Bindung in Abhängigkeit vom Torsionswinkel σ ändern. Eine Abschätzung der Weglänge l erhält man, wenn man sich die Elektronenbahn auf einer Zylinderoberfläche mit der Kernverbindungsline als Achse vorstellt (Figur 3). $l_0 = 1.483 \text{ \AA}$ ist hierbei die Länge einer $C(sp^2) - C(sp^2)$ -Einfachbindung ohne Berücksichtigung der Überlappung der p-Orbitale, r ist der mittlere Abstand eines Elektrons in einem p-Orbital vom Kern.

Die mit $r = 0.6 \text{ \AA}$ berechnete Abhängigkeit des Potentials der zentralen Bindung vom Torsionswinkel σ ist in Figur 4 dargestellt.

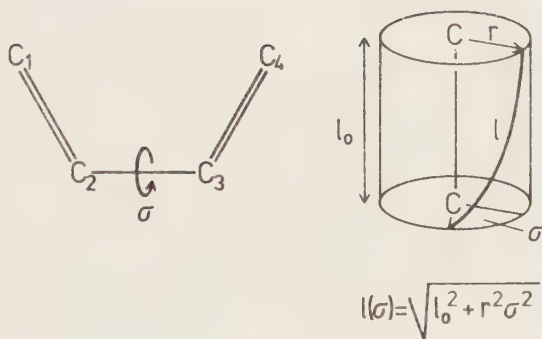


Fig. 3 Um die zentrale Bindung tordiertes Butadien. Das π -Elektron soll sich auf einer Zylinder-
oberfläche im Abstand r von der Kernverbin-
dungslinie bewegen.

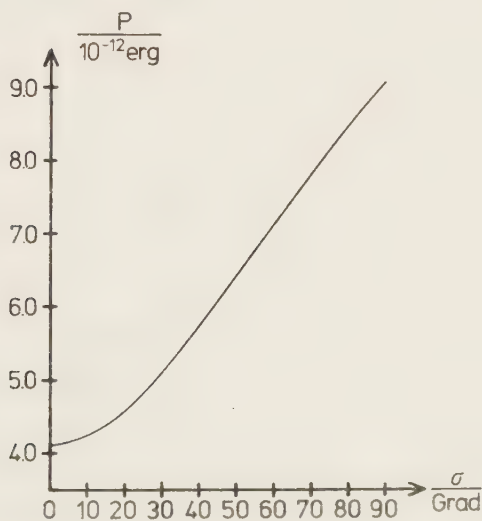


Fig. 4 Butadien. Potential an der zentralen Bindung
in Abhängigkeit vom Torsionswinkel σ nach
Gl. (38).

3.1.2. Rotations- und Oszillatorenstärken der Übergänge des tordierten Butadiens

Mit dem variablen Potential an der zentralen Bindung (Figur 4) wurden die Wellenfunktionen der ersten vier Zustände verschiedenen stark tordierter Butadienmoleküle sowie die Rotations- und Oszillatorenstärken der Eielektronenübergänge berechnet. Die Molekülorbitale des Butadiens werden in der Reihenfolge steigender Energie durch die Indices 1,2,3,4 gekennzeichnet. Rotations- und Oszillatorenstärken der drei längstwelligen Übergänge $\psi_2 \rightarrow \psi_3$, $\psi_1 \rightarrow \psi_3$, $\psi_2 \rightarrow \psi_4$ sind als Funktionen des Torsionswinkels σ in den Figuren 5 und 6 dargestellt.

Aus Figur 5 erkennt man, daß für die berechnete Rotationsstärke der Übergänge des Butadiens die Beziehung

$$R(180^\circ - \sigma) = R(\sigma)$$

erhalten wird. Es zeigte sich, daß die Erhöhung des Potentials an der zentralen Bindung von ca. $4 \cdot 10^{-12}$ erg des planaren Moleküls auf ca. $9 \cdot 10^{-12}$ erg, die sich aus (38) für $\sigma = 90^\circ$ ergeben, kaum einen Einfluß auf die Amplitude der Wellenfunktionen hat. Bei Funktion ψ_3 , die ein Maximum in der Molekülmitte besitzt, beträgt die relative Abweichung der Amplitude in der Molekülmitte bei obiger Potentialerhöhung ca. 4 %. Die Berechnung der Rotationsstärke des längstwelligen Übergangs $\psi_2 \rightarrow \psi_3$ unter Beibehaltung der selbstkonsistenten Funktionen des planaren Moleküls ergab dementsprechend nahezu dieselbe Abhängigkeit vom Torsionswinkel, wie bei Verwendung des variablen Potentials.

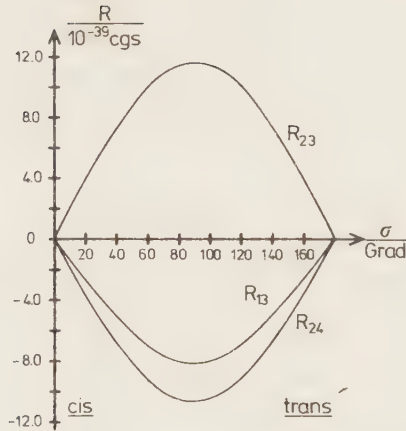


Fig. 5 Butadien. Die berechneten Rotationsstärken der drei längstwelligen Übergänge als Funktion des Torsionswinkels σ .

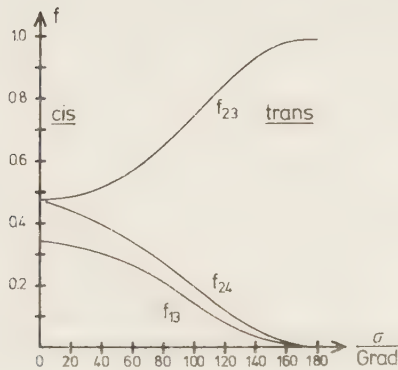


Fig. 6 Butadien. Die berechneten Oszillatorenstärken der drei längstwelligen Übergänge als Funktion des Torsionswinkels σ .

Die Rotationsstärken des tordierten Butadiens wurden bereits nach einem einfachen HMO-Modell berechnet (Zit. 20a); die hier erhaltenen Ergebnisse stimmen mit jenen ungefähr überein (die maximale relative Abweichung der Rotationsstärke beträgt bei einem Torsionswinkel $\sigma = 90^\circ$ ca. 20 %).

3.1.3. Rotationsdispersion des Lumisterols

Im Lumisterol ist der Butadienchromophor eingebaut.

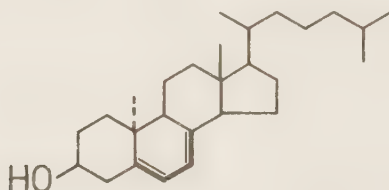


Fig. 7 Lumisterol. Der eingebaute Butadienchromophor ist verstärkt gezeichnet.

Die Röntgenstrukturuntersuchung (Zit. 21) ergab einen Torsionswinkel $\sigma = 8.3^\circ$ um die zentrale Bindung des Butadienchromophors. An spektroskopischen Daten wurden die Lage der Absorptionsbanden λ und die Halbwertsbreiten Λ angegeben (Zit. 20),

$\lambda_1 = 271 \text{ nm}$	$\Lambda_1 = 35 \text{ nm}$
$\lambda_2 = 207 \text{ nm}$	$\Lambda_2 = 19 \text{ nm}$
$\lambda_3 \approx 190 \text{ nm}$	

die beiden kurzwelligen Übergänge sollen einen Cotton-Effekt gleichen Vorzeichens aufweisen. Willkürlich wurde hier $\Lambda_3 = 15 \text{ nm}$ angenommen und analog zu (Zit. 20a) den drei Absorptionsbanden $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ die für einen Torsionswinkel $\sigma = 8.3^\circ$ berechneten Rotationsstärken R_{23}, R_{13}, R_{24} des Butadiens zugeordnet.

Das nach (A9) berechnete Spektrum der Rotationsdispersion (Brechungsindex $\underline{n} = 1$) wird mit dem experimentellen Spektrum und dem nach dem HMO-Modell berechneten verglichen. (Das HMO-Modell berücksichtigt nur die zwei langwelligen Übergänge).

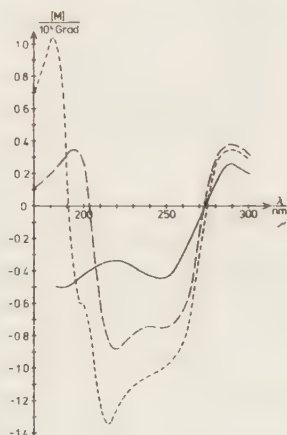


Fig. 8 Experimentelle und berechnete Rotationsdispersion des Lumisterols. — Experiment nach Zit. 20a; — — HMO-Modellrechnung nach Zit. 20a; - - - Modellrechnung nach der Elektronengasmethode.

3.2. Pseudoisocyanin

3.2.1. Absorption und optische Aktivität des Monomeren

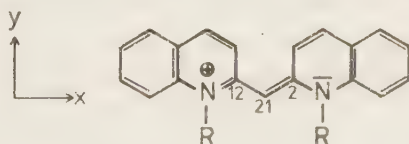


Fig. 9 Pseudoisocyanin-kation, $R = C_2H_5$.

Die Lage der Hauptabsorptionsbande des monomeren Pseudoisocyaninkations in äthanolischer Lösung wurde bei 525 nm an-

gegeben (Zit. 3). Im sichtbaren Spektralbereich berechnet man die Übergänge (der Index n an der Oszillatorenstärke f gibt die Polarisationsrichtung des Übergangs an).

$\lambda = 511 \text{ nm}$	$f_x = 1.48$	$(\underline{n}=1)$
$\lambda = 383 \text{ nm}$	$f_y = 0.03$	
$\lambda = 381 \text{ nm}$	$f_x = 0.03$	
$\lambda = 362 \text{ nm}$	$f_x = 0.02$	
$\lambda = 360 \text{ nm}$	$f_y = 0.22$	

Nach neueren Röntgenstrukturuntersuchungen (Zit. 22) sind im Kristall die Ebenen der beiden Chinolinsysteme um ca. 50° gegeneinander tordiert, wobei das Molekül um etwa gleiche Beträge um die beiden zentralen Bindungen (2-21, 12-21) verdreht ist. In Figur 10 ist die berechnete Rotationsstärke des längstwelligen Einelektronenübergangs gegen den Torsionswinkel σ um jede der beiden zentralen Bindungen aufgetragen. Figur 11 zeigt die entsprechende Abhängigkeit unter Berücksichtigung der Doppelbesetzung und der Korrelation der oben berechneten Übergänge. Das ORD- und CD-Spektrum des um $\sigma = -25^\circ$ tordierten Monomeren wurde nach (A9) bzw. (A10) berechnet. Hierbei wurde als Halbwertsbreite der Absorptionsbande $\Lambda = 35 \text{ nm}$ angenommen und der Brechungsindex $\underline{n} = 1$ gesetzt (Figuren 12, 13).

Experimentelle Werte für das Monomere liegen bisher nicht vor, so daß ein Vergleich nicht möglich ist. Aus dem berechneten

$$[\theta]_{\max} = 4.4 \cdot 10^4 \text{ Grad} \frac{\text{cm}^2}{\text{Mol}}$$

folgt mit (2)

$$(\Delta\epsilon)_{\max} \approx 13 \frac{1}{\text{Molcm}}$$

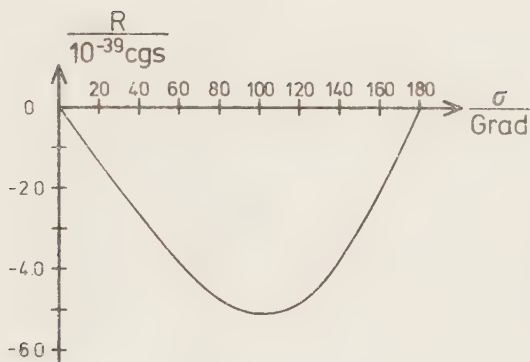


Fig. 10 Pseudoisocyanin. Berechnete Rotationsstärke des Einelektronenübergangs $\psi_{11} \rightarrow \psi_{12}$ als Funktion der (jeweils gleichen) Torsionswinkel σ um die beiden zentralen Bindungen 21 - 2 und 21 - 12.

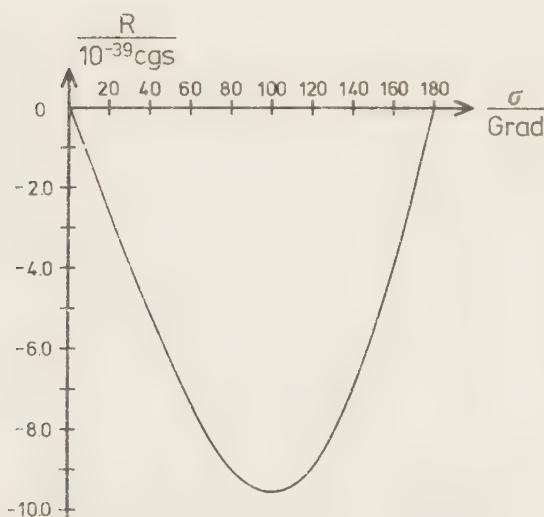


Fig. 11 Pseudoisocyanin. Berechnete Rotationsstärke des längstwelligen Übergangs als Funktion der Torsionswinkel σ . Berücksichtigung der Doppelbesetzung der Zustände und der Korrelation zwischen den Übergängen.

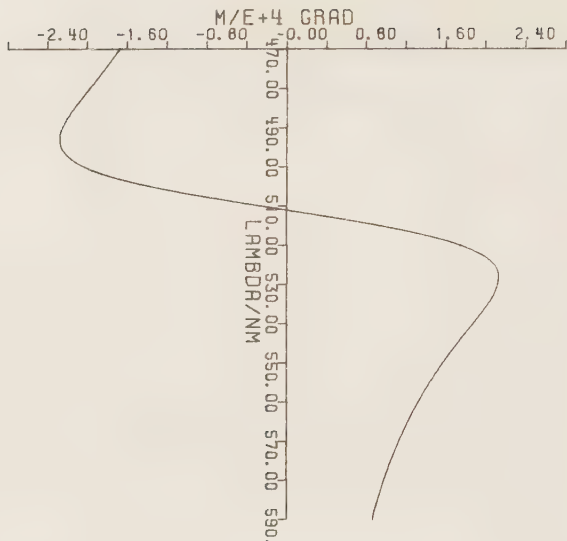


Fig. 12 Berechnete Rotationsdispersion des Pseudoisocyanins im Bereich der längstwelligen Absorptionsbande nach Gl. (A9). Aufgetragen ist die molare Drehung [M].

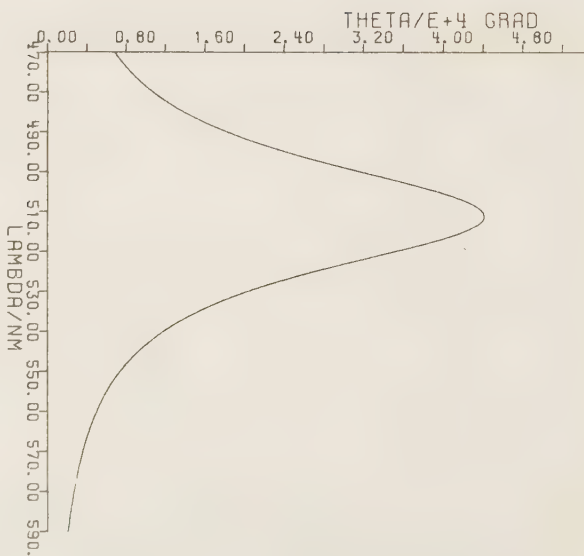


Fig. 13 Berechneter Zirkulardichroismus des Pseudoisocyanins im Bereich der längstwelligen Absorptionsbande nach Gl. (A10). Aufgetragen ist die molare Elliptizität $[\theta]$.

3.2.2. Dipolmodell

3.2.2.1. Ein ausgedehnter Dipol

Die Approximation des längstwelligen Übergangs durch einen ausgedehnten Dipol wurde nach der in (Zit. 15) beschriebenen Methode durchgeführt, man erhält die Länge des Ersatzdipols $L = 7.93 \text{ \AA}$. Die Approximation durch einen ausgedehnten Dipol bei der Berechnung der optischen Aktivität eines Aggregates ist nur dann möglich, wenn die aus der Aggregatdissymmetrie resultierende optische Aktivität den Beitrag des Einzelmoleküls weit übersteigt. Soll auch die optische Aktivität des Einzelmoleküls wiedergegeben werden, so ist eine Approximation durch mindestens zwei nicht koplare Dipole nötig (Zit. 23).

3.2.2.2. Zwei Punktdipole

Zur Festlegung der Parameter des Modells zweier Punktdipole wurden die Komponenten des elektrischen und magnetischen Momentes μ_{ex} und μ_{mz} der Figur 9 und $\mu_{ex'}$ und $\mu_{mz'}$ der hypothetischen Konfiguration der Figur 14 berechnet.

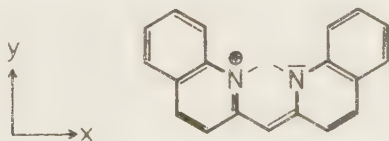


Fig. 14 Hypothetische Konfiguration des Pseudoisocyanins zur Festlegung eines Ersatzmodells zweier Punktdipole.

Aus μ_{ex} , $\mu_{ex'}$ und $\mu_{mz} = -\mu_{mz'}$ erhält man die Projektionswinkel α bzw. α' zwischen der Richtung der Punktdipole und der

x-Achse in den beiden Konfigurationen, sowie μ_{e0} , den Betrag des elektrischen Momentes des einzelnen Punktdipols.

Sei ν_1 die Frequenz der in-Phase-Schwingung der beiden Dipole und ν_0 die Eigenfrequenz des einzelnen Dipols. Nach der Exciton-Theorie gilt für die Bandenaufspaltung zweier gekoppelter Dipole (Zit. 24)

$$\nu_0 - \nu_1 = \frac{\mu_{e0}^2}{Dhd^3} (1 + \cos^2\alpha) \quad (39a)$$

Wir nehmen an, die Frequenz ν_1 des Eielektronenübergangs bleibe erhalten, wenn das Molekül in der hypothetischen Konfiguration der Figur 14 vorliegt, und können dann setzen

$$\nu_0 - \nu_1 = \frac{\mu_{e0}^2}{Dhd'^3} (1 + \cos^2\alpha') \quad (39b)$$

Gleichsetzen der rechten Seiten von (39a) und (39b) ergibt den Quotienten d/d' der gegenseitigen Abstände beider Dipole in den beiden Konfigurationen. Der senkrechte Abstand $r_\perp$ der Achse des einzelnen Dipols von der z-Achse des Koordinatensystems (vergl. Figur 15) ist durch

$$r_\perp = \frac{c}{2\pi\nu_1} \cdot \frac{\mu_{mz}}{\mu_{e0}}$$

gegeben. Wenn man für ν_1 die Absorptionsfrequenz des monomeren Pseudoisocyanins einsetzt, ist die Lage der Punktdipole im Molekül eindeutig bestimmt. Die etwas umständliche Rechnung führt zu

$$\alpha = 22.35^\circ$$

$$dx = 3.75 \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

$$dy = 1.0 \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

Die Lage der Dipole im Molekül ist in Figur 15 dargestellt.

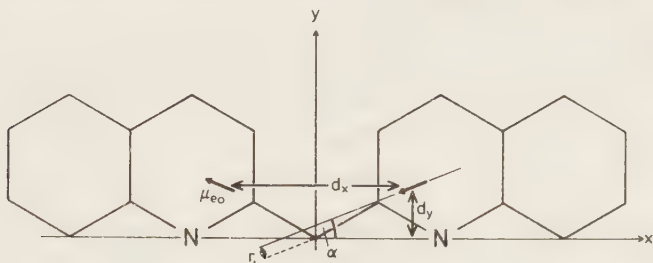


Fig. 15 Pseudoisocyanin. Die Lage der Ersatzdipole im Molekül. Zur Anschauung wurden die Dipole mit einer endlichen Länge gezeichnet, ihr Mittelpunkt fällt mit der Lage der Punktdipole zusammen.

Die mit diesem Punktdipolmodell berechnete Rotationsstärke des Monomeren als Funktion des Torsionswinkels σ stimmt mit den Ergebnissen des Elektronengasmodells für den Einelektronenübergang (Figur 10) genau überein. Bei nicht zu großen Torsionswinkeln ($|\sigma| \leq 25^\circ$) wird auch der Verlauf der Rotationsstärke bei Berücksichtigung der Wechselwirkung mehrerer Übergänge (Figur 11) gut wiedergegeben (relative Abweichung $< 6\%$).

3.2.3. J-Aggregate des Pseudoisocyanins

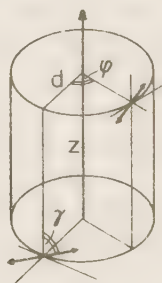
Das Pseudoisocyanin-Kation zeigt in wässriger Lösung bei Konzentrationen, die größer als 10^{-3} m sind, eine sehr scharfe, gegenüber der Monomerenbande langwellig verschobene Absorptionsbande (Zit. 1, 3). Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Adsorption des Farbstoffes an Glimmer- und Silberhalogenidoberflächen (Zit. 1a, 25) und in monomolekularen Schichtsystemen gemacht (Zit. 2b). Bei all diesen Untersuchungen wurde eine Verschiebung der Absorptionsbande um $\Delta\lambda \approx + 45$ nm

festgestellt, die durch die Annahme eines Backsteinaggregates erklärt werden konnte (Zit. 2c).

In Gegenwart optisch aktiver Anionen (Zit. 3) oder an optisch aktiver Matrix (Zit. 4) wurde eine große optische Aktivität des Polymeren festgestellt. Mason (Zit. 3b) gab den experimentellen Wert der auf das Monomere bezogenen Rotationsstärke zu $R_{||}' = 38 \cdot 10^{-39}$ cgs für die Anregung mit parallel zur Helixachse gerichtetem elektrischen Vektor an.

3.2.3.1. Das Helixmodell

Mason (Zit. 3b) schlug zur Erklärung der optischen Aktivität des J-Aggregates ein helixartiges, aus ca. 10^6 ebenen Monomeren bestehendes Aggregat vor. Pro Umlauf auf der Helix sind acht Moleküle angeordnet, deren Übergangsmomente keine Radialkomponente besitzen und mit der Helixachse alle den gleichen Winkel einschließen.



$$z=4.5 \text{ \AA}, d=4.1 \text{ \AA}, \varphi=45^\circ, \gamma=60^\circ$$

Fig. 16 Helixvorschlag des Pseudoisocyanin-J-Aggregates nach Zit. 3b. Die Übergangsmomente der Monomeren sind auf einer Zylinderoberfläche im Abstand d von der Helixachse angeordnet. Sie besitzen keine Radialkomponente und schließen mit der Helixachse den Winkel γ ein. Benachbarte Moleküle sind um den Winkel ϕ um die Helixachse verdreht.

Nach dem eindimensionalen Elektronengasmodell berechnet man die Absorption des Dimeren in der Helix $\lambda_{Di} = 517 \text{ nm}$, und für ein aus n Monomeren bestehendes Helixaggregat erhält man die in Tabelle 1 dargestellten, auf das Monomere bezogenen Werte.

n	$\Delta\lambda/\text{nm}$	$R_{\parallel}'/10^{-39} \text{ cgs}$	$f' (\underline{n}=1)$
1	0	0	1.48
2	6	-8.5	1.32
3	14	-16.7	1.04
4	20	-17.9	0.87
5	24	-12.1	0.68
6	27	-1.0	0.53
8	32	25.8	0.38
10	34	41.5	0.35
12	36	42.4	0.35
14	37	38.5	0.34
16	38	37.9	0.34
20	39	39.8	0.33
25	40	38.4	0.33
∞	41	44	0.37

$$\Delta\lambda = \lambda_{Aggr.} - \lambda_{Mono.}$$

Tabelle 1

Da das einzelne Molekül als planar angenommen wurde, wurde die Approximation durch einen ausgedehnten Dipol verwendet. Die Rotationsstärke als Funktion der Helixgröße ist in Figur 17 dargestellt.

toren als Ausschnitt einer rechtsgängigen Helix zu betrachten sind. Zum Vergleich mit dem Experiment sollte die der Rechnung zugrunde gelegte Aggregatgröße mehr als einen vollen Umlauf auf der Helix ergeben. Die (40) entsprechende Gleichung für mehr als zwei Moleküle geht dann in (37) über.

Eine Projektion der Dipole des Aggregates auf die Ebene senkrecht zur Helixachse zeigt, daß die berechnete große bathochrome Verschiebung der Aggregatbande hauptsächlich der Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn zuzuschreiben ist.



Fig. 18 Helixmodell. Wechselwirkung der Moleküle im Aggregat. Dargestellt ist die Projektion der Übergangsdipole auf eine Ebene senkrecht zur Helixachse.

Man berechnet das Verhältnis der Wechselwirkungskoeffizienten

$$\frac{k_{i,i+2}}{k_{i,i+1}} = 1.6$$

Die Näherung durch ausgedehnte Dipole darf sich bei der Berücksichtigung der Wechselwirkung also nicht nur auf nächste Nachbarn beschränken.

3.2.3.2. Das Bändermodell

Das von Kuhn und Mitarbeitern vorgeschlagene Backsteinaggregat des Pseudoisocyanins (Zit. 2c) sollte optisch aktiv sein, wenn es einheitlich aus nur einer Enantiomerenart des Moleküls aufgebaut ist. Das Aggregat ähnelt dann einem um seine Längsachse tordierten Band, dessen Torsionswinkel pro Längeneinheit und dessen Breite vom diedrischen Winkel zwischen den beiden Chinolinsystemen des Moleküls abhängen (Figur 19).

d_0 ist der Abstand, um den zwei benachbarte Moleküle in Aggregatlängsrichtung gegeneinander verschoben sind ($d_0 = 8 \text{ \AA}$), $2 r_0$ ist der dazu senkrechte Abstand zwischen ihren Molekülebenen ($2 r_0 = 4 \text{ \AA}$). Der Torsionswinkel ϕ zwischen benachbarten Molekülen wurde dem Diederwinkel des optisch aktiven einzelnen Moleküls gleichgesetzt. Die Molekülkoordinaten sind zunächst in den lokalen Systemen $(\xi\eta\zeta)$ angegeben, zur Berechnung der Rotationsstärke müssen sie im Bezugssystem (xyz) (vgl. Fig. 19) ausgedrückt werden. Dazu sind die Translationen x, y, z und die Eulerschen Winkel (Zit. 26) ϕ, χ, ψ zwischen den lokalen Systemen und dem Bezugssystem zu bestimmen.

Wählt man als Laufindex für die einzelnen Fasern des Bandes die Variable K , so gilt für den Abstand r_K des Moleküls von der Bandmitte und für den halben Abstand l_K zweier aneinanderstoßender Moleküle in derselben Faser

$$r_K = r_0 + (K-1) \cdot 2r_0$$

$$l_K = \sqrt{d_0^2 + r_K^2 \cdot \phi^2} \quad (41)$$

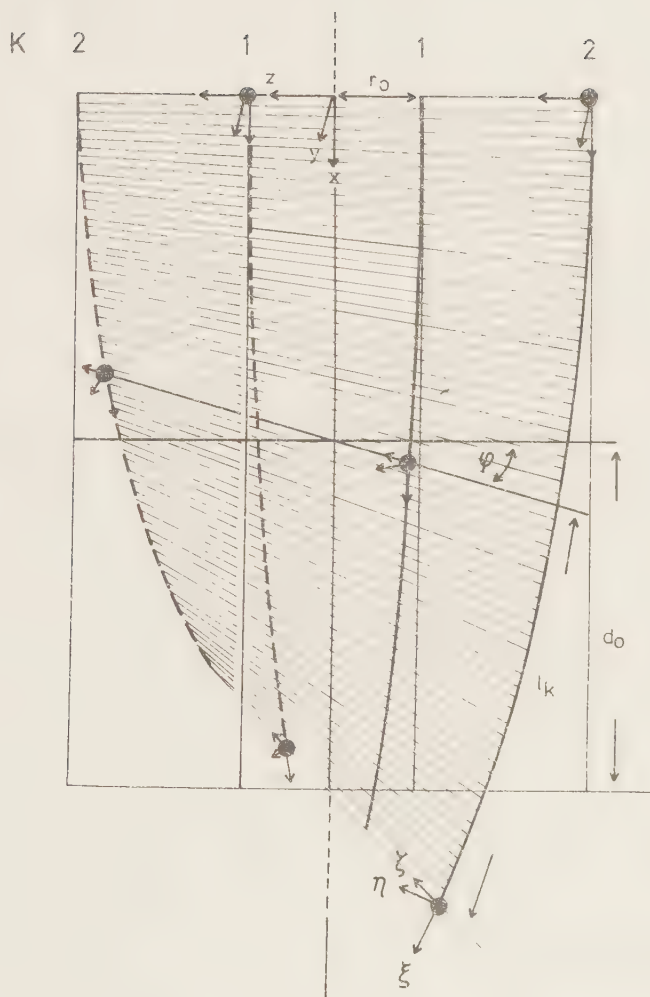


Fig. 19 Bändermodell des Pseudoisocyanin-J-Aggregates. Dargestellt sind die Zentren der Moleküle mit den lokalen Koordinatensystemen ($\xi\eta\zeta$). Die ξ -Achse liegt parallel zur Längsachse des Moleküls, die η -Achse ist seine zweizählige Drehachse. Der Winkel ϕ ist der Torsionswinkel des Bandes pro halbe Moleküllänge d_0 .

Die Translationen und Richtungskosinus des n-ten Moleküls in der K-ten Faser erhält man aus den Gleichungen (42)

$$\begin{aligned}
 x_{Kn} &= (n-1) \cdot d_0 \\
 y_{Kn} &= (-1)^{K-1} (-1)^n r_K \sin(n-1)\phi \\
 z_{Kn} &= (-1)^{K-1} (-1)^{n-1} r_K \cos(n-1)\phi \\
 \phi_{Kn} &= (n-1)\phi \\
 \chi_{Kn} &= 0 \\
 \psi_{Kn} &= (-1)^{K-1} (-1)^n \arctan \frac{\phi}{d_0} r_K
 \end{aligned} \tag{42}$$

Durch Verdrehung wird das ebene Backsteinaggregat besonders an den Rändern des Bandes gestreckt. Daraus kann man die Breite des Bandes als Funktion des Torsionswinkels ϕ abschätzen. Um ein hinreichend stabiles Aggregat zu behalten, soll l_K (vgl. Fig. 19) den Abstand d_0 um nicht mehr als 10 % überschreiten, es sei also $l_K \leq 1.1 d_0$. Mit dieser Bedingung erhält man aus (41) die maximale Breite des Bandes

$$b_{\max} = 2 \cdot r_{\max} = 2 \sqrt{0.21} \frac{d_0}{\phi} \tag{43}$$

Für einige Torsionswinkel ϕ ist die Breite $b_{\max}$ des Bandes in Tabelle 2 angegeben.

ϕ /Grad	$b_{\max}/\text{\AA}$
10	42
30	14
45	9
50	8

Tabelle 2

Die Absorptionsverschiebung der Dimereinheit im Backsteinaggregat wurde zu $\Delta\lambda = +11$ nm berechnet, und die hiermit bestimmte Konstante k_0 aus (28) wurde für das tordierte Bändermodell beibehalten. Da die Moleküllängsachsen im Aggregat nahezu parallel ausgerichtet sind, ändert sich die berechnete Absorptionsverschiebung des Aggregates nur sehr wenig mit dem Torsionswinkel ϕ .

Für verschiedene Torsionswinkel ϕ sind die optischen Eigenschaften eines nur aus einer doppelten Faser bestehenden Bänderaggregates in Tabelle 3 angegeben. (Die Laufvariable K nimmt nur den Wert 1 an, vgl. Figur 19). Da das einzelne Molekül durch einen ausgedehnten Dipol approximiert wurde, verschwindet die Rotationsstärke für $n = 1$.

n	$\Delta\lambda/\text{nm}$	$R'_{\parallel}$ f'	$R'_{\parallel}$ f'	$R'_{\parallel}$ f'	(n=1)
		$\phi=10^\circ$	$\phi=30^\circ$	$\phi=50^\circ$	
1	0	0 1.48	0 1.48	0 1.48	
2	11	8.6 1.48	25.3 1.46	39.0 1.43	
3	20	8.0 1.47	23.6 1.45	38.7 1.40	
4	25	8.5 1.45	24.3 1.43	37.0 1.38	
6	31	8.2 1.42	23.9 1.40	37.3 1.35	
10	36	8.0 1.37	23.2 1.35	36.5 1.31	
15	40	7.8 1.33	22.8 1.32	35.6 1.28	
∞	43	8.6 1.48	25.3 1.46	39.5 1.42	

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{Aggr.}} - \lambda_{\text{Mono.}}$$

($R'_{\parallel}$ in 10^{-39} cgs)

Tabelle 3

Diese Vernachlässigung des Beitrages des einzelnen Moleküls zur optischen Aktivität verursacht keinen großen Fehler.

Einige Werte der Tabelle 3 wurden mit der Approximation zweier, entsprechend dem optisch aktiven Molekül verdrehter Dipole kontrolliert. Die relative Abweichung betrug maximal nur ca. 10 %. Da das tordierte Bänderaggregat an sich eine große optische Aktivität besitzt, reicht in diesem Aggregat die Näherung durch einen Dipol aus.

Die auf das Monomere bezogene Rotationsstärke $R_{||}^*$ der parallel zur Aggregatachse polarisierten Schwingung ist als Funktion der Aggregatgröße n nochmals in Figur 20 aufgetragen.

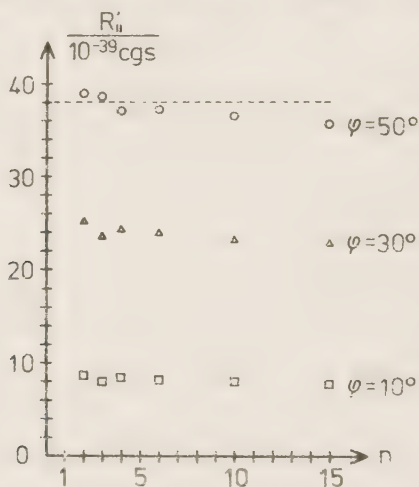


Fig. 20 Bändermodell des Pseudoisocyanin-J-Aggregates. Die auf das Monomere bezogene Rotationsstärke der Schwingung mit parallel zur Aggregatachse gerichtetem elektrischen Vektor ist gegen die Zahl n der Farbstoffmoleküle im Aggregat aufgetragen, sie verschwindet für $n=1$ (Approximation des Moleküls durch einen Dipol). Die gestrichelte Linie gibt den experimentellen Wert nach Zit. 3b wieder. Die Rechnungen wurden für verschiedene Torsionswinkel ϕ durchgeführt (vgl. Fig. 19).

Die Breite des Bändermodells kann zunehmen, wenn seine Verdrehung geringer wird. Bei einem Torsionswinkel $\phi = 30^\circ$ pro

Längeneinheit (entsprechend einem Diederwinkel von 30° zwischen den Chinolinsystemen der einzelnen Moleküle) kann das Aggregat aus ungefähr vier nebeneinanderliegenden Fasern bestehen ($K = 1,2$, vgl. Figur 19). Tabelle 4 gibt die Verschiebung des Absorptionsmaximums, die auf das Monomere bezogene Rotations- und Oszillatorenstärke in Abhängigkeit von der Molekülzahl n in diesem Aggregat an.

n	$\Delta\lambda/\text{nm}$	$R_{ }'/10^{-39} \text{ cgs}$	$f' \quad (n=1)$
12	41	72	1.21
20	50	72	1.19
40	56	71	1.15
50	57	71	1.14

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{Aggr.}} - \lambda_{\text{Mono.}}$$

Tabelle 4

$$\phi = 30^\circ$$

3.2.3.3. Das Treppenmodell

Zur Deutung der experimentellen Beobachtungen schlug Scheibe ein treppenartiges Modell des J-Aggregates vor (Zit. 1,5,27). Die Versetzung benachbarter Moleküle beträgt in diesem Modell ca. $2.3 \text{ \AA}$, ihr Normalabstand $4 \text{ \AA}$ (Figur 21).

Es wurde bereits gezeigt, daß das Treppenmodell eine kurzwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums zeigen sollte (Zit. 2c). Die Approximation des Einzelmoleküls durch einen ausgedehnten Dipol würde zu einem Aggregat führen, das nicht optisch aktiv ist. Die Berechnung der Rotationsstärke des Aggregates erfolgte deswegen mit der Approximation des Einzelmoleküls durch zwei, entsprechend der Röntgenstruktur-

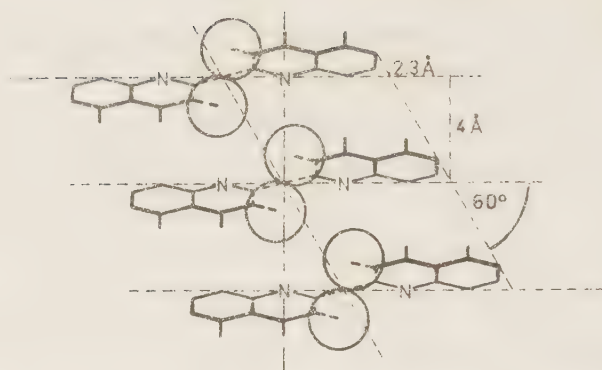


Fig. 21 Treppenmodell des Pseudoisocyanin-J-Aggregates nach Zit. 5

untersuchung (Zit. 22) gegeneinander verdrehte Dipole (vgl. Figur 15). Im Falle, daß der elektrische Vektor des Anregungslichts parallel zum Übergangsmoment der Moleküle schwingt, erhält man die Werte der Tabelle 5.

n	$\Delta\lambda/\text{nm}$	$R'/10^{-33}\text{cgs}$	$f' \quad (\underline{n}=1)$
1	0	3.3	1.46
2	-25	3.3	1.46
3	-36	3.2	1.43
5	-46	3.1	1.38
10	-52	3.0	1.32
15	-53	2.9	1.29
20	-54	2.9	1.27
25	-55	2.8	1.26

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{Aggr.}} - \lambda_{\text{Mono.}}$$

Tabelle 5

Die experimentell beobachtete Verschiebung von $\lambda = +45 \text{ nm}$ und die zugehörige optische Aktivität ($R'_{\parallel} = 29 \cdot 10^{-33} \text{ cgs}$)

der J-Bande des Pseudoisocyanins werden sowohl durch das Helixmodell als auch durch das tordierte Bändermodell gut wiedergegeben. Das Treppenmodell kann die Absorptionsverschiebung nicht erklären und liefert zu kleine Werte für die optische Aktivität des Aggregates.

3.2.3.4. Zwei Varianten des Backsteinmodells

Bei der Übertragung eines monomolekularen Schichtsystems des Pseudoisocyanin-distearylderivates (Figur 9, $R = C_{18}H_{37}$) auf mit Arachinsäure beschichtete Glaträger konnten zwei verschiedene J-Banden beobachtet werden (Zit. 25).

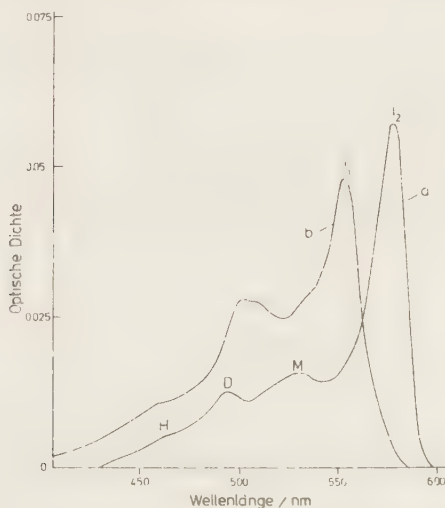


Fig. 22 Absorptionsspektren von Schichtsystemen des Pseudoisocyanin-distearylderivates (vgl. Fig. 9, $R = C_{18}H_{37}$).
a: Mischschicht mit Octadecan (1:1)
b: reine Farbstoffschicht

In einer Mischschicht des Farbstoffs mit Octadecan im Verhältnis 1:1 tritt eine schmale Bande auf, die um $\Delta\lambda = +45$ nm

gegenüber der Monomerenbande verschoben ist (J2). In reinen Schichten des Farbstoffs wird diese Bande nicht beobachtet, dagegen tritt eine schmale, um $\Delta\lambda = +19$ nm verschobene Bande auf (J1).

Dieselben Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Schichtsysteme auf die $\langle 111 \rangle$ -Fläche eines AgBr-Kristalls oder auf die $\langle 100 \rangle$ -Fläche eines AgCl-Kristalls aufgezogen wurden. Die spezielle Struktur der Unterlage scheint für die Bildung der J-Aggregate in monomolekularen Schichten also keine Rolle zu spielen. Die Absorptionsbande J2 des Mischsystems konnte bereits durch ein Backsteinmodell mit eingebauten Octadecanmolekülen erklärt werden (Zit. 2b,c).

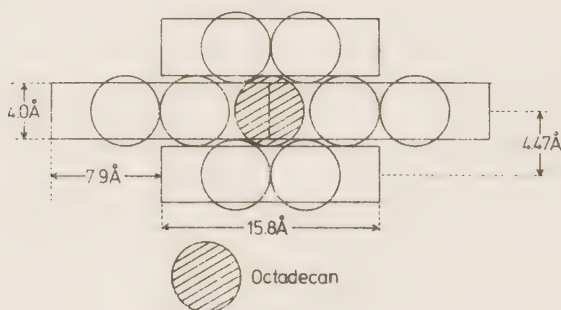


Fig. 23 Modell des J2-Aggregates mit Octadecan im Verhältnis 1:1.

Zur Erklärung der Absorptionsbande J1 des reinen Farbstoffschichtsystems kann man ein modifiziertes Backsteinmodell annehmen, dessen Grundeinheit durch ein in Moleküllängsrichtung verschobenes Dimeres gebildet wird. Verwendet man abwechselnd die beiden enantiomeren Formen des nichtplanaren Moleküls, so ergibt sich aus Betrachtungen an Kaiottenmodel-

len zwanglos der in Figur 24 gezeigte Aufbau.

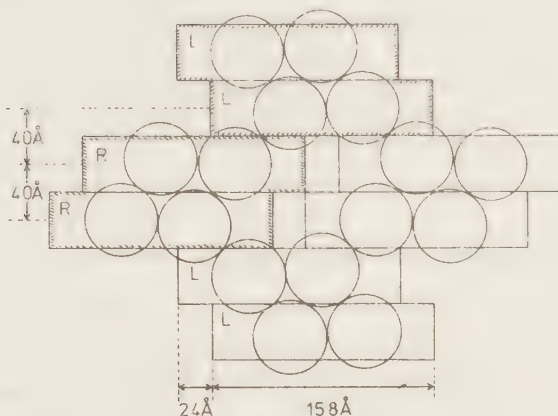


Fig. 24 Modell des J1-Aggregates, das aus Dimeruntereinheiten aufgebaut ist. R und L bezeichnen die optischen Antipoden des Moleküls.

Die berechneten Verschiebungen der Absorptionsbanden der Modelle der Figuren 23 und 24 sind in Tabelle 6 den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

Aggregat/Modell	$\Delta\lambda/\text{nm}$	
	Theorie	Experiment
J2/Figur 23	+52	+45
J1/Figur 24	+19	+19

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{Aggr.}} - \lambda_{\text{Mono.}}$$

Tabelle 6

3.3. Monomethinthiacyanin

3.3.1. Absorption des Monomeren

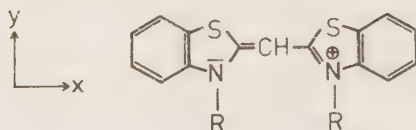


Fig. 25 Monomethinthiacyanin-kation, $R = C_{10}H_{17}$.

Das Maximum der Hauptabsorptionsbande des monomeren Monomethinthiacyanins wurde bei 432 nm angegeben (Zit. 2b, 25). Im sichtbaren Spektralbereich berechnet man den Übergang (der Index an der Oszillatorenstärke gibt die Polarisationsrichtung an)

$$\lambda = 415 \text{ nm} \quad f_x = 1.46 \quad (\underline{n}=1)$$

3.3.2. Zwei Varianten des Backsteinmodells

Beim Aufziehen von Schichtsystemen des Monomethinthiacyanins auf mit Arachinsäure beschichteten Glasträger oder auf Silberhalogenidkristalle wurden zwei J-Banden beobachtet (Zit. 25). In Mischschichten des Farbstoffs mit Octadecan im Verhältnis 1 : 1 wurde eine um $\Delta\lambda = + 21 \text{ nm}$ gegenüber der Monomerenbande verschobene Bande gefunden (J2). Die in reinen Schichtsystemen des Farbstoffs auftretende Bande (J1) zeigt eine größere positive Verschiebung des Absorptionsmaximums, $\Delta\lambda = +28 \text{ nm}$.

Die J2-Bande von Mischschichten mit Octadecan kann durch das Backsteinmodell mit eingebautem Octadecan erklärt werden.

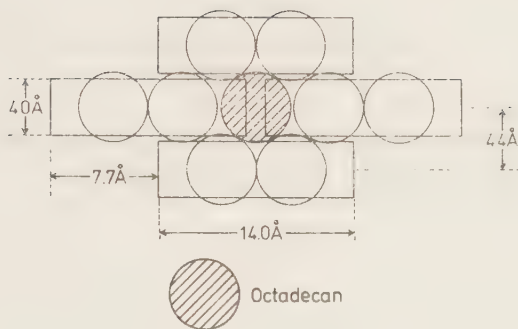


Fig. 26 Monomethinthiacyanin. Modell des J2-Aggregates mit Octadecan im Verhältnis 1:1.

Da die Absorption des J1-Aggregates in reinen Schichten des Farbstoffs ungefähr dieselbe Verschiebung zeigt wie die des J2-Aggregates, sollte der molekulare Aufbau beider Aggregate ähnlich sein. Man erwartet, daß ein engerer Kontakt der Chromophore im Backsteinmodell die bathochrome Verschiebung vergrößert. Figur 27 zeigt das Backsteinmodell mit direktem Kontakt der Chromophore.

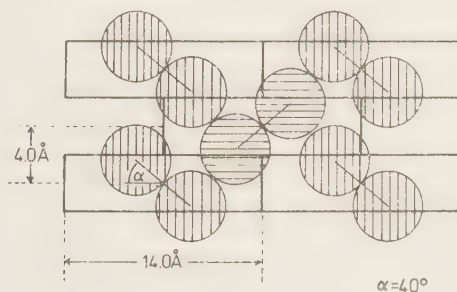


Fig. 27 Monomethinthiacyanin. Modell des J1-Aggregates. Die Stearylsubstituenten der Moleküle sind um ca. 40° gegenüber der Moleküllängsachse verdreht.

Wie man an Kalottenmodellen sehen kann, ist die erforderliche Verdrehung der Stearylsubstituenten um ca. 40° aus der Moleküllängsachse möglich.

In Tabelle 7 sind die berechneten Verschiebungen der Polymerabsorptionsbanden dem Experiment gegenübergestellt.

Aggregat/Modell	$\Delta\lambda/\text{nm}$	
	Theorie	Experiment
J2/Figur 26	+25	+21
J1/Figur 27	+29	+28

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{Aggr.}} - \lambda_{\text{Mono.}}$$

Tabelle 7

4. Numerische Berechnung der Momente mit den Funktionen des eindimensionalen Elektronengasmodells

Wie an Testbeispielen gezeigt wurde (Zit. 18a), weichen die numerisch berechneten Energien und Funktionen des eindimensionalen Elektronengasmodells nur unwesentlich von den Eigenwerten und Eigenfunktionen des eindimensionalen Hamiltonoperators $\underline{H}$ ab. Die Identität (17) gilt infolgedessen mit diesen Funktionen, also für die elektrischen Momente

$$e \int_0^L \psi_a \cdot \vec{r}(s) \cdot \psi_b ds \equiv \frac{e\hbar^2}{m(E_b - E_a)} \int_0^L \psi_a \cdot \vec{A}(s) \left(\frac{d}{ds} \psi_b \right) ds, \quad (44)$$

$$\vec{A}(s) = \vec{i} \cos\alpha(s) + \vec{j} \cos\beta(s) + \vec{k} \cos\gamma(s)$$

In der numerischen Behandlung wurden die elektrischen Momente in der Dipolgeschwindigkeitsformulierung (rechte Seite von (44)) berechnet.

4.1. Aufspaltung der Koordinate s in die Bindungen des Moleküls

Die Integrationen werden stückweise über die einzelnen Bindungen n des Moleküls ausgeführt, längs derer der Faktor der Richtungskosinus konstant bleibt, $\vec{A}(s) = \vec{A}_n$. Die Hermitezität in der Geschwindigkeitsformulierung bleibt, wie aus der Regel der partiellen Integration folgt, bei dieser stückweisen Integration erhalten, wenn man den Beitrag $\Delta \vec{\mu}_{en}$, den jede Bindung mit den Grenzen s_1, s_2 zum elektrischen Moment liefert, gemäß

$$\Delta \vec{\mu}_{en} = \frac{e\hbar^2}{m(E_b - E_a)} \vec{A}_n \left\{ \int_{s_1}^{s_2} \psi_a \left(\frac{d}{ds} \psi_b \right) ds - \frac{1}{2} \psi_a \psi_b \Big|_{s_1}^{s_2} \right\} \quad (45)$$

berechnet. Das elektrische Moment des Übergangs ist dann durch die Summe der Beiträge aller Bindungen n gegeben.

$$\vec{\mu}_e = \sum_n \Delta \vec{\mu}_{en} \quad (46)$$

Wegen der Beziehung

$$\int_{s_1}^{s_2} \psi_a \left(\frac{d}{ds} \psi_b \right) ds - \frac{1}{2} \psi_a \psi_b \Big|_{s_1}^{s_2} = \frac{1}{2} \psi_a \psi_b \Big|_{s_1}^{s_2} - \int_{s_1}^{s_2} \psi_b \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right) ds$$

und wegen $(E_b - E_a) = -(E_a - E_b)$ erhält man denselben Wert des elektrischen Momentes bei Anregung $(\psi_a \rightarrow \psi_b)$ und Desaktivierung $(\psi_b \rightarrow \psi_a)$ des Moleküls (Hermitezität des Operators $\vec{\mu}_e$).

$$\vec{\mu}_{e_{a \rightarrow b}} = \vec{\mu}_{e_{b \rightarrow a}} \quad (47)$$

Mit der Abkürzung $\vec{B}(s) = \vec{r}(s) \times \vec{A}(s)$ lautet der (45) entsprechende Beitrag einer Bindung zum magnetischen Moment

$$\Delta \vec{\mu}_{mn} = -i \frac{e\hbar}{2mc} \left\{ \int_{s_1}^{s_2} \vec{B}(s) \psi_b \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right) ds - \frac{1}{2} \vec{B}(s) \psi_a \psi_b \Big|_{s_1}^{s_2} \right\} \quad (48)$$

Das magnetische Moment des Übergangs ist die Summe aller Bindungsbeiträge.

$$\vec{\mu}_m = \sum_n \Delta \vec{\mu}_{mn} \quad (49)$$

Da in (48) nicht wie in (45) der Faktor der Energiedifferenz $(E_b - E_a)$ zwischen den beteiligten Zuständen auftritt, der bei Wechsel von Anregung zu Desaktivierung des Moleküls

sein Vorzeichen ändert, gilt für das magnetische Moment eines Übergangs die Beziehung

$$\vec{\mu}_{m_{a \rightarrow b}} = -\vec{\mu}_{m_{b \rightarrow a}} \quad (50)$$

4.2. Numerische Differentiation und Integration

Das numerische Verfahren (Zit. 18) zur Berechnung der Wellenfunktionen zerlegt das Molekül in äquidistante Stützpunkte q mit dem gegenseitigen Abstand Δ und liefert an diesen die Funktionswerte.

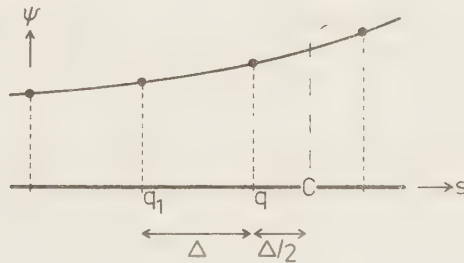


Fig. 28 Wellenfunktionen ψ des eindimensionalen Elektronengasmodells längs der Koordinate s des Molekülgerüsts. Bei der numerischen Rechnung sind die Funktionswerte an den Stützpunkten q gegeben, deren gegenseitiger Abstand mit Δ bezeichnet ist.

An einem Stützpunkt im Inneren einer Bindung ist $(\frac{d}{ds}\psi)_q$ näherungsweise durch die Steigung der Sekante gegeben.

$$(\frac{d}{ds}\psi)_q = \frac{(\psi)_{q+1} - (\psi)_{q-1}}{2\Delta} \quad (51)$$

Bei einem Stützpunkt am Ende einer Bindung legt man einen Stützpunkt q' in die Mitte zwischen q und q_1 (s. Figur 28) und berechnet an diesem näherungsweise

$$\begin{aligned}(\psi)_{q_1} &= (\psi)_q + \frac{\Delta}{2} \cdot \text{sign}(q_1 - q) \cdot \left(\frac{d}{ds}\psi\right)_q \\ (\psi)_{q_1} &= (\psi)_{q_1} - \frac{\Delta}{2} \cdot \text{sign}(q_1 - q) \cdot \left(\frac{d}{ds}\psi\right)_{q_1}\end{aligned}$$

Gleichsetzen der rechten Seiten dieser beiden Gleichungen ergibt dann

$$\left(\frac{d}{ds}\psi\right)_q = \frac{2}{\Delta} \left\{ (\psi)_{q_1} - (\psi)_q \right\} \cdot \text{sign}(q_1 - q) - \left(\frac{d}{ds}\psi\right)_{q_1} \quad (52)$$

q_1 ist der Index des benachbarten Stützpunktes innerhalb derselben Bindung; $\text{sign}(q_1 - q) = +1$ für $q_1 > q$ und $= -1$ für $q_1 < q$.

Die in (45) und (48) benötigten Funktionswerte an den Enden einer Bindung (an den Atomen), die bei der numerischen Berechnung der Wellenfunktionen nicht mitgeliefert werden, werden durch Extrapolation eines Polynoms zweiten Grades angenähert. Mit der Abkürzung ψ' für $\frac{d}{ds}\psi$ schreiben wir

$$\psi(s) = a_0 + a_1 s + a_2 s^2$$

$$\psi'(s) = a_1 + 2a_2 s$$

Wenn wir zur Vereinfachung den Nullpunkt der Koordinate s an das Ende der betreffenden Bindung legen, erhalten wir (vgl. Fig. 28)

$$(\psi)_q = a_0 + a_1 \frac{\Delta}{2} \cdot \text{sign}(q_1 - q) + a_2 \left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 \quad (53a)$$

$$(\psi)_{q_1} = a_0 + a_1 \frac{3\Delta}{2} \cdot \text{sign}(q_1 - q) + a_2 \left(\frac{3\Delta}{2}\right)^2 \quad (53b)$$

$$(\psi)_{q_1} - (\psi)_q = a_1 \cdot \Delta \cdot \text{sign}(q_1 - q) + 2a_2 \Delta^2 \quad (53c)$$

$$(\psi')_{q_1} = a_1 + 3a_2 \cdot \Delta \cdot \text{sign}(q_1 - q) \quad (54)$$

Wir erweitern (54) mit $\Delta \cdot \text{sign}(q_1 - q)$ und subtrahieren hier-
von (53c)

$$\Delta \cdot (\psi')_{q_1} \cdot \text{sign}(q_1 - q) + (\psi)_q - (\psi)_{q_1} = a_2 \Delta^2, \quad ,$$

und hieraus folgt der Koeffizient a_2

$$a_2 = \frac{(\psi)_q - (\psi)_{q_1}}{\Delta^2} + \frac{(\psi')_{q_1}}{\Delta} \text{sign}(q_1 - q)$$

Aus (54) erhält man mit dem soeben berechneten Koeffizienten
 a_2

$$a_1 = -\frac{3}{\Delta} \{ (\psi)_q - (\psi)_{q_1} \} \cdot \text{sign}(q_1 - q) - 2(\psi')_{q_1}$$

und aus (53a) mit a_1 und a_2

$$a_0 = \frac{9}{4}(\psi)_q - \frac{5}{4}(\psi)_{q_1} + \frac{3}{4} \Delta (\psi')_{q_1} \cdot \text{sign}(q_1 - q)$$

Da wir den Nullpunkt der Koordinate s an das Ende der Bindung
gelegt haben, gilt für den Funktionswert am Bindungsende

$$(\psi)_e = (\psi)_{s=0} = a_0$$

also

$$(\psi)_e = \frac{9}{4}(\psi)_q - \frac{5}{4}(\psi)_{q_1} + \frac{3}{4} \Delta (\psi')_{q_1} \text{sign}(q_1 - q) \quad (55)$$

Bei der numerischen Berechnung sind alle Integrale durch
Summen über die Laufvariable q der Stützpunkte zu ersetzen.

$\vec{A}_q$ und $\vec{B}_q$ seien die oben definierten richtungsabhängigen
Faktoren am Stützpunkt q . Mit (45) und (48) erhält man dann

$$\vec{\mu}_e = \frac{e\hbar^2}{m(E_b - E_a)} \left\{ \Delta \sum_q \vec{A}_q (\psi_a)_q \left(\frac{d}{ds} \psi_b \right)_q - \frac{1}{2} \sum_n \vec{A}_n \psi_a \psi_b \Big|_{s_1}^{s_2} \right\} \quad (56)$$

und

$$\vec{\mu}_m = -i \frac{e\hbar}{2mc} \left\{ \Delta \sum_q \vec{B}_q (\psi_b)_q \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right)_q - \frac{1}{2} \sum_n \vec{B}_n \psi_a \psi_b \right\}_{s_1}^{s_2} \quad (57)$$

Die Summen über n laufen hierbei über alle Bindungen, an deren Enden s_1, s_2 mit (55) das Produkt der Wellenfunktionen berechnet und in die Ausdrücke für die Momente mit einbezogen wird. Mit den Momenten, die nach dem in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren berechnet wurden, ergaben sich praktisch koordinatenunabhängige Rotationsstärken.

5. Anhang

5.1. Dipollängen- und Dipolgeschwindigkeitsoperator

Herleitung der Identität (17).

Der Differentialoperator $\underline{\nabla}$ läßt sich durch den Impulsoperator $\underline{\vec{p}}$ darstellen.

$$\begin{aligned}\underline{\nabla} &= \underline{\vec{i}} \frac{\partial}{\partial x} + \underline{\vec{j}} \frac{\partial}{\partial y} + \underline{\vec{k}} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{i}{\hbar} (\underline{\vec{i}} p_x + \underline{\vec{j}} p_y + \underline{\vec{k}} p_z) \\ &= \frac{i}{\hbar} \underline{\vec{p}}\end{aligned}$$

Der Impulsoperator ist das Produkt aus Teilchenmasse m und der zeitlichen Ableitung des Längenoperators $\underline{\vec{r}}$; die zeitliche Ableitung eines Operators kann durch die quantenmechanische Poisson-Klammer (Zit. 28) ausgedrückt werden, sodaß wir erhalten

$$\underline{\vec{p}} = m \underline{\dot{\vec{r}}} = m \frac{i}{\hbar} (\underline{H} \cdot \underline{\vec{r}} - \underline{\vec{r}} \cdot \underline{H})$$

$\underline{H}$ ist der Operator der Gesamtenergie des Systems.

Damit folgt

$$\begin{aligned}\langle \psi_a | \underline{\nabla} | \psi_b \rangle &= -\frac{m}{\hbar^2} \langle \psi_a | (\underline{H} \cdot \underline{\vec{r}} - \underline{\vec{r}} \cdot \underline{H}) | \psi_b \rangle \\ &= -\frac{m}{\hbar^2} \{ \langle \psi_a | \underline{H} \cdot \underline{\vec{r}} | \psi_b \rangle - \langle \psi_a | \underline{\vec{r}} \cdot \underline{H} | \psi_b \rangle \} \quad (A1) \\ &= -\frac{m}{\hbar^2} \{ \langle (\underline{H} \psi_a) | \underline{\vec{r}} | \psi_b \rangle - \langle \psi_a | \underline{\vec{r}} | (\underline{H} \psi_b) \rangle \}\end{aligned}$$

(der Operator $\underline{H}$ ist hermitesch).

Handelt es sich bei ψ_a und ψ_b um Eigenfunktionen des Hamiltonoperators, so gilt $\underline{H} \psi = E \cdot \psi$. Mit dieser Beziehung erhalten wir aus (A1)

$$\langle \psi_a | \underline{v} | \psi_b \rangle = \frac{m}{\hbar^2} (E_b - E_a) \langle \psi_a | \underline{r} | \psi_b \rangle$$

Das ist aber die Identität (17).

5.2. Koordinatenunabhängigkeit der Rotationsstärke

Die Komponenten des elektrischen Moments eines Übergangs sind

$$\mu_{e_x} = e \int_0^L \psi_a x(s) \psi_b ds \quad , \quad (21a)$$

$$\mu_{e_y}, \mu_{e_z} \quad \text{entsprechend}$$

und die des magnetischen Moments

$$\mu_{m_x} = -i \frac{e\hbar}{2mc} \int_0^L (y(s) \cos \gamma(s) - z(s) \cos \beta(s)) \psi_b \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right) ds \quad ,$$

$$\mu_{m_y}, \mu_{m_z} \quad \text{entsprechend} \quad (24a)$$

Die Rotationsstärke des Übergangs wird als Skalarprodukt der Momente dann berechnet gemäß

$$R = \text{Im} \{ \mu_{e_x} \cdot \mu_{m_x} + \mu_{e_y} \cdot \mu_{m_y} + \mu_{e_z} \cdot \mu_{m_z} \} \quad (A2)$$

Zur Vereinfachung der Betrachtung nehmen wir an, das Molekül werde nur in y-Richtung um einen konstanten Betrag y_0 verschoben. Wir kennzeichnen die Momente des verschobenen Moleküls durch ' und setzen für $x(s)$ einfach x usw. Aus (21a) folgt zunächst

$$\mu_{e_x}' = \mu_{e_x} \quad , \quad \mu_{e_z}' = \mu_{e_z} \quad ,$$

da die Variable y hierin gar nicht auftritt. Für die y -Komponente des elektrischen Moments berechnen wir wegen der vorausgesetzten Orthogonalität der Funktionen ψ_a und ψ_b

$$\begin{aligned}\mu_{e_y}' &= e \int_0^L \psi_a y \psi_b ds + e y_0 \int_0^L \psi_a \psi_b ds \\ &= e \int_0^L \psi_a y \psi_b ds = \mu_{e_y}\end{aligned}\quad (A3)$$

Ebenso erhalten wir die Komponenten des magnetischen Momentes

$$\begin{aligned}\mu_{m_x}' &= \mu_{m_x} - i \frac{e\hbar}{2mc} y_0 \int_0^L \cos \gamma \cdot \psi_b \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right) ds \\ \mu_{m_y}' &= \mu_{m_y} \\ \mu_{m_z}' &= \mu_{m_z} + i \frac{e\hbar}{2mc} y_0 \int_0^L \cos \alpha \cdot \psi_b \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right) ds\end{aligned}\quad (A4)$$

Die Rotationsstärke R' des verschobenen Moleküls ist dann gegeben durch

$$R' = R + R_{y_0} \quad (A5)$$

wobei

$$\begin{aligned}R_{y_0} &= -\frac{e^2 \hbar}{2mc} y_0 \left\{ \int_0^L \psi_a x \psi_b ds \cdot \int_0^L \cos \gamma \cdot \psi_b \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right) ds \right. \\ &\quad \left. - \int_0^L \psi_a z \psi_b ds \cdot \int_0^L \cos \alpha \cdot \psi_b \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right) ds \right\}\end{aligned}\quad (A6)$$

Die in Anhang 5.1. hergeleitete Identität (17) kann man ebenso für jede kartesische Komponente des Differentialoperators ∇ herleiten, es gilt also insbesondere

$$\begin{aligned}\int_0^L \psi_b \frac{\partial}{\partial x} \psi_a ds &\equiv \frac{m}{\hbar^2} (E_a - E_b) \cdot \int_0^L \psi_b x \psi_a ds \\ \int_0^L \psi_b \frac{\partial}{\partial z} \psi_a ds &\equiv \frac{m}{\hbar^2} (E_a - E_b) \cdot \int_0^L \psi_b z \psi_a ds\end{aligned}\quad (A7)$$

Berücksichtigen wir, daß im Formalismus des eindimensionalen Elektronengasmodells

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos \alpha \cdot \frac{d}{ds} \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial z} = \cos \gamma \cdot \frac{d}{ds} \quad ,$$

so erhalten wir für R_{y_0}

$$R_{y_0} = -\frac{e^2(Ea-Eb)}{2\hbar c} y_0 \left\{ \int_0^L \psi_a x \psi_b ds \cdot \int_0^L \psi_b z \psi_a ds - \int_0^L \psi_a z \psi_b ds \cdot \int_0^L \psi_b x \psi_a ds \right\} \quad (A8)$$

Wegen der Vertauschbarkeit der Faktoren unter den Integralzeichen in (A8) erkennt man, daß R_{y_0} verschwindet und die Rotationsstärke des um y_0 verschobenen Moleküls gleich der des nicht verschobenen ist. Ebenso beweist man die Unabhängigkeit der Rotationsstärke bei Verschiebungen des Moleküls um konstante Beträge x_0 und z_0 .

5.3. Beziehungen zwischen den berechneten und experimentell meßbaren Größen optischer Aktivität

5.3.1. Molare Drehung

Die Drehung der Polarisationssebene linear polarisierten einfallenden Lichts resultiert aus der Überlagerung der Feldstärken $\vec{E}$ des Primärlichts und $\vec{E}'$ des hierzu senkrecht polarisierten, von den asymmetrischen Zentren gestreuten Lichts (Zit. 11).

$$\chi = \arctan \frac{|\vec{E}'|}{|\vec{E}|}$$

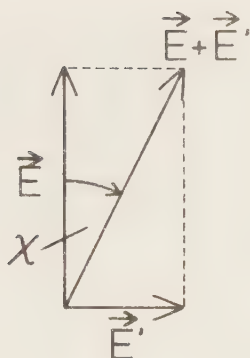


Fig. 29 Drehung von linear polarisiertem Licht. $\vec{E}$ ist der elektrische Vektor der einfallenden, $\vec{E}'$ der Vektor der von den asymmetrischen Zentren gestreuten Lichtwelle. Ihre Überlagerung führt zu einer Drehung der Polarisationsrichtung um χ .

Um die Drehung im Gradmaß zu erhalten, muß man χ mit dem Umrechnungsfaktor multiplizieren.

$$\alpha = \frac{180}{\pi} \chi$$

Die spezifische Drehung $[\alpha]$ einer gelösten Substanz ist definiert als

$$[\alpha] := \frac{\alpha}{l \cdot c'} = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{10}{d} \cdot \frac{\chi}{c'}$$

l bzw. d ist die Schichtdicke in dm bzw. cm, und c' ist die Konzentration der Substanz in g/cm³. Mit dem Molekulargewicht M ist die molare Drehung $[M]$ definiert als

$$[M] := [\alpha] \frac{M}{100} = \frac{18}{\pi} \cdot \frac{\chi}{d} \cdot \frac{M}{c'}$$

Der Zusammenhang der wellenlängenabhängigen molaren Drehung mit der Rotationsstärke ist, wenn man eine statistische Ver-

teilung der Molekülrichtungen annimmt, durch (Zit. 29)

$$[M(\lambda)] = \frac{48}{\pi c} N_A \frac{n^2+2}{3} \sum_j R_j \frac{\lambda_j^2 (\lambda^2 - \lambda_j^2)}{(\lambda^2 - \lambda_j^2)^2 + \lambda^2 \Lambda_j^2} \quad (A9)$$

gegeben. λ_j ist die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Bande j und Λ_j die zugehörige Halbwertsbreite, sie stellt ein Maß für die Dämpfung der Anregung dar. n ist der Brechungsindex des Mediums.

5.3.2. Molare Elliptizität

Ein Maß für die unterschiedliche Absorption von links- und rechtszirkular polarisiertem Licht ist die Elliptizität θ (Zit. 6a). Nach Durchgang durch das absorbierende Medium ist linear polarisiertes Licht, das man sich als Überlagerung von links- und rechtszirkular polarisiertem Licht gleicher Amplitude vorstellen kann, elliptisch polarisiert worden. Die Halbachsen der Polarisationsellipse sind

$$a = |\vec{E}_l| + |\vec{E}_r| \quad ; \quad b = ||\vec{E}_l| - |\vec{E}_r||$$

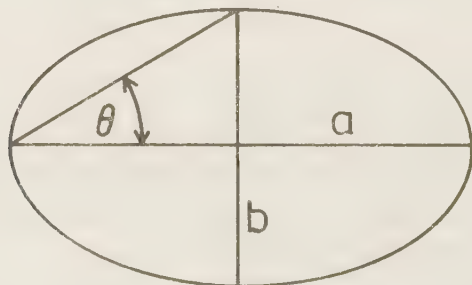


Fig. 30 Elliptisch polarisiertes Licht. Die Elliptizität θ ist der Bogen des Halbachsenverhältnisses der Polarisationsellipse.

Da die Elliptizitäten im allgemeinen sehr klein sind, erhält man

$$\Theta = \arctan \frac{b}{a} \approx \frac{||\vec{E}_l| - |\vec{E}_r||}{||\vec{E}_l| + |\vec{E}_r||}$$

Für die molare Elliptizität $[\Theta]$ erhält man einen der molaren Drehung analogen Ausdruck

$$[\Theta] = \frac{18}{\pi} \cdot \frac{\Theta \cdot M}{d \cdot c}$$

Ihr Zusammenhang mit der berechneten Rotationsstärke ist durch (Zit. 29)

$$[\Theta(\lambda)] = \frac{48}{\pi c} N_A \int R_j \frac{\lambda \cdot \lambda_j^2 \cdot \Lambda_j}{(\lambda^2 - \lambda_j^2)^2 + \lambda^2 \Lambda_j^2} \quad (A10)$$

gegeben.

5.4. Die Einheiten der Momente und der Rotationsstärke

In der Formulierung des eindimensionalen Elektronengasmodells ist

$$[\vec{\mu}_e] = [e \int \psi_a \vec{A}(s) \cdot s \psi_b ds]$$

Mit den Einheiten $[\psi] = \text{cm}^{-1/2}$, $[s] = \text{cm}$ und $[e] = g^{1/2} \text{cm}^{3/2} \text{s}^{-1}$ erhält man im elektrostatischen Maßsystem

$$[\vec{\mu}_e] = g^{1/2} \text{cm}^{5/2} \text{s}^{-1}$$

Entsprechend folgt aus

$$[\vec{M}_m] = -i \left(\frac{e \hbar}{2mc} \int \psi_b \vec{B}(s) \left(\frac{d}{ds} \psi_a \right) ds \right)$$

im elektromagnetischen Maßsystem

$$[\vec{\mu}_m] = g^{1/2} \text{cm}^{5/2} \text{s}^{-1}$$

Da $R = \text{Im}(\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_m)$, erhält man die Einheit der Rotationsstärke im Maßsystem von Gauss

$$[R] = g \text{cm}^5 \text{s}^{-2}$$

6. Zusammenfassung

Die optische Aktivität und die Lichtabsorption von π -Elektronensystemen wurde an isolierten Molekülen und an Molekülaggregaten theoretisch untersucht. Den quantenmechanischen Rechnungen am isolierten Molekül lagen die Wellenfunktionen des eindimensionalen Elektronengasmodells zugrunde, zur Wiedergabe der optischen Eigenschaften von Molekülaggregaten diente eine Näherung, die das einzelne Molekül durch einen oder mehrere Dipole ersetzt.

Eine erste Testrechnung am nichtplanaren Butadien und am Lumisterol ergab befriedigende Übereinstimmung mit anderen Modellrechnungen und mit dem Experiment.

Verschiedene Vorschläge optisch aktiver Aggregate des Pseudoisocyanins wurden quantitativ untersucht. Sowohl das Helix- als auch das Bändermodell geben die experimentellen Befunde gut wieder. Da die relative Lage der Übergangsmomente der einzelnen Moleküle in beiden Modellen verschieden voneinander ist, sollte zur Entscheidung eine quantitative, experimentelle Untersuchung der Absorptionsanisotropie der Aggregatbande weiterhelfen. Es sei auch darauf hingewiesen, daß die im Helixmodell angenommene Planarität der Einzelmoleküle aufgrund neuerer Röntgenstrukturuntersuchungen wohl nicht mehr haltbar ist. Die Rechnungen zum Treppenmodell des J-Aggregates ergaben nicht das richtige Vorzeichen der Verschiebung der Absorptionsbande und zu kleine Werte für die optische Aktivität.

Die in monomolekularen Schichtsystemen des Pseudoisocyanins und des Monomethinthiacyanins beobachteten zwei Typen von J-Banden konnten durch verschiedene einfache Strukturvorschläge für die Aggregate gedeutet werden.

7. Literaturverzeichnis

1. a. G. Scheibe, Z.f. Angewandte Chemie 52, 631 (1939)
b. G. Scheibe, Z.f. Elektrochemie 52, 283 (1948)
c. O. Würz, G. Scheibe, Z. Naturforschung 24b, 381 (1969)
2. a. V. Czikkely, G. Dreizler, H.D. Försterling, H. Kuhn,
J. Sondermann, P. Tillmann, J. Wiegand,
Z. Naturforschung 24a, 1821 (1969)
b. H. Bücher, H. Kuhn, Chem. Phys. Lett. 6, 183 (1970)
c. V. Czikkely, H.D. Försterling, H. Kuhn,
Chem. Phys. Lett. 6, 11 (1970)
3. a. S.F. Mason, Proc. Chem. Soc. 119 (1964)
b. S.F. Mason in: Optische Anregung organischer Systeme,
2. Internationales Farbensymposion,
S. 143, Verlag Chemie, Weinheim 1966
4. L. Stryer, E.R. Blout, JACS 83, 1411 (1961)
5. G. Scheibe, F. Haimerl, Tetrahedron letters 35, 3067
(1970)
6. a. A. Moskowitz in: C. Djerassi, Optical Rotatory
Dispersion, Mc-Graw Hill, N.Y. 1960
b. C. Djerassi, Proc. Chem. Soc. 314 (1964)
7. a. W. Moffitt, J. Chem. Phys. 25, 467 (1956)
b. W. Moffitt, Proc. Nat. Acad. Sci. 42, 736 (1956)
8. W. Kuhn, Ann. Rev. Phys. Chem. 9, 417 (1958)
9. a. H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 31, 1441 (1948)
b. H. Kuhn, J. Chem. Phys. 17, 1198 (1949)
c. H.D. Försterling, W. Huber, H. Kuhn, H.H. Martin,
A. Schweig, F.F. Seelig, W. Stratmann in:
Optische Anregung organischer Systeme loc. cit.

10. a. L. Rosenfeld, Z. Physik 52, 161 (1929)
b. E.U. Condon, Rev. Mod. Physics 9, 432 (1937)
11. W. Kauzmann, Quantum Chemistry, S. 616, Acad. Press,
N.Y. 1970
12. W. Huber, G. Simon, H. Kuhn, Z. Naturforschung
17a, 99 (1962)
13. V. Czikkely, Diss. Marburg 1970
14. J.A. Schellman, Acc. Chem. Res. 1, 144 (1968)
15. V. Czikkely, H.D. Försterling, H. Kuhn,
Chem. Phys. Lett. 6, 207 (1970)
16. W. Kuhn, Helv. Chim. Acta 31, 1780 (1948)
17. a. I. Tinoco, R.W. Woody, D.F. Bradley, J. Chem. Phys.
38, 1317 (1963)
b. D.F. Bradley, I. Tinoco, R.W. Woody, Biopolymers
1, 239 (1963)
18. a. W. Stratmann, Diss. Marburg 1966
b. W. Stratmann, F.F. Seelig, Z. Naturforschung
22a, 998 (1967)
19. V. Buß, H.D. Försterling, Tetrahedron, im Druck
20. a. E. Charney, Tetrahedron 21, 3127 (1965)
b. M. Maestro, R. Moccia, G. Taddei, Theor. Chim. Acta
8, 80 (1967)
21. D.C. Hodgkin, D. Sayre, J. Chem. Soc. 4561 (1952)
22. a. B. Dammeier, H. Hoppe, Acta Cryst. B27, 2364 (1971)
b. H. Yoshioka, K. Nakatsu, Chem. Phys. Lett. 11, 255
(1971)
23. W. Kuhn in: K. Freudenberg, Stereochemie, S. 317 ff
Berlin 1932
24. G. Haas, P.B. Hulbert, W. Klyne, V. Prelog,
G. Snatzke, Helv. Chim. Acta 54, 491 (1971)
25. R. Steiger, R. Kitzing, P. Junod, J. Phot. Sci.
21, 107 (1973)

26. H.v.Mangoldt, K. Knopp, Einführung in die höhere Mathematik, I, Hirzel-Verlag, Stuttgart 1967
27. G. Scheibe, F. Haimerl, Hoppe-Seyler Z. Physiol.Chem. 351, 126 (1970)
28. E.W. Schpol'skiĭ, Atomphysik, Bd. II, Berlin 1962
29. W.J. Kauzmann, J.E. Walter, H. Eyring, Chem. Rev. 26, 339 (1940)

Die numerischen Rechnungen wurden an der Rechenanlage der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung in Göttingen ausgeführt.

Für die Anregung des Themas, wertvolle Ratschläge
und die stete Förderung dieser Arbeit möchte ich
Herrn Prof. Dr. Hans Kuhn meinen herzlichen Dank
aussprechen.

Ferner danke ich den Herren Dr. V. Buß und
Dr. K. H. Tews für viele nützliche Diskussionen.

Lebenslauf

Hans Jürgen Nolte, geb. am 23. Februar 1946 in Kassel

1952 - 1956	Volksschule in Kassel
1956 - 1965	Humanistisches Friedrichsgymnasium in Kassel
16. 2. 1965	dort Abitur
SS 65 - SS 67	Studium der Chemie an der Universität Marburg
22. 2. 1967	Vordiplom in Chemie
WS 67/68	Studium der Chemie an der Universität München
SS 68 - SS 69	Studium der Chemie an der Universität Marburg
8. 10. 1969	dort Diplom-Hauptprüfung
WS 69 - SS 70	Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut Marburg unter Leitung von Prof. Dr. H. Kuhn Thema: Energieübertragung zwischen Farbstoff- aggregaten und absorbierenden Ebenen
14. 7. 1970	Hauptdiplom in Chemie
WS 70/71	Beginn der Dissertation am gleichen Institut bei Prof. Dr. H. Kuhn
seit März 71	Fortführung der Dissertation am MPI für biophysikalische Chemie in Göttingen bei Prof. Dr. H. Kuhn gleichzeitig Studium der Physik und der sla- vischen Philologie an der Universität Göttingen

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
und Dozenten:

Aurich, Avakumović, Braun, Dehnicke, Dimroth, Gompper,
Grashey, Huisgen, Kamke, Kirmse, Kuhn, Lauer, Lüders, Mahr,
Musso, Nöth, Pfeil, Ringsdorf, Schäfer, Schwab, Seelig,
Walcher, Wassilew

